Band 142 Juli 1955 Heft 2/3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER**, München

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY SEP 12 '55

INHALT

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
Löffler, H. J. und H. König, Zur elektronenmikroskopischen Abbildung von Tropfen aus Wasser und wäßrigen Lösungen (mit 16 Abb.) 65

Aus dem Hygiene-Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn
Kleinschmidt, A., Größenbestimmung im Elektronenmikroskop mit gespreiteten monodispersen Polystyrol-Latexteilchen (mit 4 Abb.) 74

Aus dem Institut für anorganische chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien
Eipeltauer, E. und G. Jangg, Über die Beziehung zwischen Viskosität und Zusammensetzung binärer Natriumsilikatgläser I (mit 7 Abb.) 77

Aus dem Physiko-chemischen Laboratorium der Farbenfabriken BAYER A. G., Werk Wuppertal-Elberfeld
Scholtan, W., Kolloidchemische Eigenschaften von Phenothiazinderivaten (mit 19 Abb.) 84

Aus den Chemical Laboratories, University of Allahabad (Indien)
Rai, Rama Shanker und Satyeshwar Ghosh, Koagulationsuntersuchungen [Teil I: Die Koagulation wäßriger Eisenoxyd-Sole] (mit 2 Abb.) 104

Aus dem Institut für angewandte Chemie der Medizinischen Fakultät, Zagreb (Jugoslavien)
Pinter, Tomislav und Vinka Karas, Über die analoge Wirkung des Lichtes und der Mercuri-Ionen auf die Zersetzung des Ferrocyanides und des Wasserstoffsuperoxydes (mit 1 Abb.) 107

From King's College, University of London
Packter, A., The Liesegang Phenomenon [IV. Reprecipitation from ammonia peptised sols] (with 8 figures) 109

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt (Biochemische Abteilung) der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen
Miller, Leonhard, Oberflächenuntersuchungen an Quarz und Germaniumdioxyd (mit 7 Abb.) 117

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke A. G. Hannover
Hartmann, A., Über die Wechselwirkung zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern (mit 10 Abb.) 123

Aus dem Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Abt. Reibungsforschung, Göttingen
Rost, U., Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Flüssigkeiten 132

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.
Ühlein, E. und J. Stauff, Lichtstreuungsapparatur für kinetische Untersuchungen (mit 10 Abb.) 150

Fortsetzung 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan) und Resources Research Institute, Kawaguchi-Saitama (Japan)
Katsurai, T. und K. Inouye, Bemerkung über die Erstarrungszeit der umkehrbaren Sol-Gel-Umwandlung 162

Aus dem physikalischen Laboratorium der Robert Bosch GmbH, Stuttgart
Knapp, H., Ein einfaches Entschmierungs-Verfahren für Röntgenkleinwinkel-Untersuchungen mit Hilfe der neuen Kratkyschen Kamera (mit 2 Abb.) 163

Aus der Forschungsabteilung der Berol Aktiebolag Gothenburg (Schweden)
Schönfeldt, N., Eine kolorimetrische Methode für die quantitative Bestimmung von Äthylenoxydaddukten 164

Aus dem Laboratorium für medizinische Physik an der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten der Universität München
Mach, W. J. Membranpotentialmessungen zum Studium höchstverdünnter Kobaltdispersionen 164

Aus dem Laboratorium Hochpolymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn
Müller, F. H. (Marburg/Lahn), Änderungen elastischer Eigenschaften Hochpolymerer mit Orientierung und Kristallinitätsgrad . . 165

Aus den Laboratorien der Firma Kalle & Co., A.-G., Wiesbaden-Biebrich
Stawitz, J. W. Klaus und H. Krämer, Das Grenzflächenverhalten von Carboxymethylcellulose an Baumwolle 166

Tagungsberichte

Rost, U., (Göttingen) Bericht über die interne Arbeitssitzung des Ausschusses „Rheologie" der VDI-Fachgruppe Verfahrenstechnik in Bad Homburg v. d. H. am 7. 3. 1955 167

Engelter, Ad. (Marburg/Lahn), Bericht über einige auf der Frühjahrstagung der Physikalischen Gesellschaft Hessen-Mittelrhein in Bad Nauheim am 29. und 30. April 1955 gehaltene Vorträge 169

Bücherbesprechungen 170

Neue Referateinteilung 173

Referate 173

Berichtigungen

Saito, S. (Osaka), Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln, Teil I, Kolloid-Z. **137,** 93 (1954) . . 192

Saito, S. (Osaka), Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln, Teil II, Kolloid-Z. **137,** 96 (1954) . . 192

Seifert, H. und Mitarbeiter (Münster i. W.), Feinstrukturelle Überlegungen zu Adsorptionsvorgängen an Quarzgrenzflächen, Kolloid-Z. **141,** 146 (1955) 192

Antiquarische Zeitschriftenreihen

Teilreihen und Einzelbände sowie alle Sammelwerke, Handbücher usw. aus allen Wissensgebieten, besonders aber alle derartige chemische Literatur kauft und liefert

z. Zt. besonders gesucht:
Kolloid-Zeitschrift
Band 1—50 sowie auch
vollständige Reihe oder
Teilserien

„Journalfranz"
ARNULF LIEBING OHG.
Wissenschaftliches Antiquariat
und Hochschulbuchhandlung
(13a) WÜRZBURG 2 Schließfach 1136

Hauptversammlung 1955

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft e. V.** ladet hiermit die Mitglieder der Gesellschaft sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur

17. wissenschaftlichen Arbeitstagung.

Die Tagung wird in **Bad Oeynhausen am 21./22. Oktober 1955** stattfinden (Nähe Hannover, D-Zug-Station sowie Autobahn-Abfahrt)

Vorläufiges Vortragsprogramm:

R. Bartunek *(Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G., Forschung Abt. Viskose, Oberbruch/Rhld.):*
Über den wechselnden Gehalt der Natronlaugen an NaOH-Hydraten und die Ausbildung verschiedenartiger Röntgendiagramme in Natroncellulosen

C. Bezemer und N. Schwarz *(Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam):*
Ein neues Verteilungsgesetz für die Tropfengröße in Emulsionen

H. L. Booij *(Biochemisches Institut der Universität Leiden):*
Die Rolle der Coulomb-Kräfte bei serologischen Reaktionen

D. Bourgoin und M. Joly *(Institut Pasteur, Service de Chimie-Physique, Paris):*
Neue Untersuchungen über den Mechanismus der Gelbildung

D. G. Dervichian *(Institut Pasteur, Laboratoire de Chimie-Physique, Paris):*
Adsorption in wäßrigen Phasen und van der Waals'sche Kräfte

A. Dobry-Duclaux *(Institut de Biologie Physico-Chimique, Fondation Edmond de Rothschild, Paris):*
Beitrag zur Kenntnis der Aktivität in kolloiden Lösungen

J. L. von Eichborn *(Karlsruhe i. B. und Landmaschineninstitut der Universität Göttingen):*
Partikelradien in den Theorien der Koagulation und der Zähigkeit von Aerosolen

R. Griessbach und A. Richter *(Farbenfabriken Wolfen Kr. Bitterfeld):*
Ionenaustauscher als kolloide Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe

J. Juilfs *(Textilforschungsanstalt Krefeld, Abteilung Physik):*
Dichte und Struktur von Fasern

E. Matijević *(Institut für physikalische Chemie der Universität Zagreb):*
Über die Fällungserscheinungen des Bariumsulfats in gemischten Lösungsmitteln

F. Patat *(Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule München):*
Probleme der Polymerisationskinetik

W. Scheele *(Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover):*
Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Verbindungen der Thiuramreihe

Th. G. F. Schoon *(Jajasan Penjelidiken Dan Pemakaian Karet, ehedem Indonesisches Institut für Kautschukforschung, Bogor/Indonesien):*
Sekundäre Teilchen als Bauprinzip der dispergierten Phase in kolloiden Systemen

J. Schulman, R. B. Waterhouse und J. A. Spink *(The University, Cambridge, Ernest Oppenheimer Lab., Department of Colloid Science):*
Adhesion of Amphipathic Molecules to Solid Surfaces

J. Stauff *(Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.):*
Denaturierung der Proteine

Das endgültige Programm wird im nächsten Heft der Kolloid-Zeitschrift bekanntgegeben, außerdem wird die Einladung noch gesondert versandt.

Kurzvorträge können noch angemeldet werden bis 15. August d. J. Die Anmeldungen sind zu richten an den Vorsitzenden der Gesellschaft Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehlerstraße 7.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 142 | Juli 1955 | Heft 2/3

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Zur elektronenmikroskopischen Abbildung von Tropfen aus Wasser und wäßrigen Lösungen*)

Von H. J. Löffler und H. König

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 23. April 1955)

In der Kolloidchemie oder in der Aerosolforschung ist es des öfteren erwünscht, die Konzentration einer Suspension oder einer Lösung durch die Zahl der Teilchen in einem bestimmten Volumen oder die Zahl und die Größe der aus einem vorgegebenen Volumen nach Eintrocknung ausgeschiedenen Kristalle zu ermitteln. Da ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit unregelmäßig eintrocknet, ist bei einer quantitativen Bestimmung der Konzentration der gesamte Flüssigkeitstropfen zu erfassen. Für sehr fein verteilte Trockenrückstände ist daher das Auflösungsvermögen eines Elektronenmikroskops erforderlich, womit gleichzeitig die Herstellung kleiner und kleinster Tröpfchen verbunden ist. Da das Gesichtsfeld übermikroskopischer Objektträgerblenden im allgemeinen kleiner ist als 70 μ, ist es sinnvoll, die Tropfengröße zwischen 0,1 und 10 μ Durchmesser zu wählen, damit eine genügend große Zahl von Tropfen zur Auswertung zur Verfügung steht. Man erhält so kleine Tröpfchen entweder durch Zerstäuben der Flüssigkeit mit üblichen Zerstäuberdüsen (1) oder durch Ultraschallzerstäubung; die Tröpfchen kann man dann entweder durch Absedimentieren auf übermikroskopischen Objektträgern niederschlagen oder sie mit einem Luftstrom im elektrischen Feld eines Zylinderkondensators (Kernfäller) (2) oder thermisch (3) auf dem Objektträger abscheiden. Auf diese Weise konnten Riedel und Ruska (2) die Konzentration von Metallsolen übermikroskopisch bestimmen. Die Tröpfchen solcher Sole werden in der elektronenmikroskopischen Abbildung nicht nur durch die abgeschiedenen kleinen Metallkriställchen, sondern auch durch den Anteil an niedermolekularem Eiweiß (Schutzkolloid) auf der Unterlage sichtbar.

*) Vorgetragen von H. König auf der 6. Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie am 28. 3. 1955 in Münster.

Im Gegensatz zu diesen, Eiweiß enthaltenden, Flüssigkeiten sind Tropfen von Wasser oder wäßrigen Lösungen nach dem Eintrocknen im elektronenmikroskopischen Bild nicht sichtbar, wohl aber erkennt man die aus der Lösung verbliebenen gelösten Stoffe in Form von Kristallen oder anderen nichtkristallinen Abscheidungen. Um auf die Konzentration der ursprünglichen Lösung (z. B. einer wäßrigen NaCl-Lösung) schließen zu können, braucht man neben dem Volumen des abgebildeten Kristalls auch das Volumen des Tropfens, das aus dem Berührungskreis („Hof") des Tropfens mit der Trägerfolie nach Abschätzung des Benetzungswinkels ermittelt werden könnte, wenn sich die Berührungsfläche des Tropfens auf der Unterlage abzeichnen würde. In der Aerosolforschung (4) ist die Abbildung solcher Tropfen besonders wichtig, da man nicht nur die Konzentration der ankommenden Tröpfchen kennen muß, sondern überhaupt wissen will, ob das Aerosol, z. B. verdünnte NaCl-Lösung, noch in Tropfenform (Fall B der Abb. 1)

A B C

Abb. 1. Schematische Darstellung möglicher „Tropfenkondensate":
A Feste Kristalle; B Einzeltropfen; C Völlige Benetzung

am Reaktionsort ankommt oder ob es inzwischen aus trockenen Kriställchen (Fall A der Abb. 1) besteht. Bei hoher Luftfeuchtigkeit kann auch der Fall C der Abb. 1 eintreten, daß nämlich die Größe einzelner Kristalle für die ursprüngliche Tropfengröße gar nicht mehr charakteristisch ist. In den folgenden Bildern seien die drei Fälle des Schemas der Abb. 1 noch einmal charakterisiert: in Abb. 2 wurde Natrium-

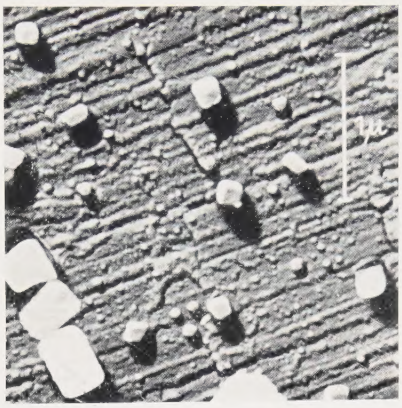


Abb. 2. Aus NaCl-Rauch auf Aluminiumoxydfolie an Luft aufgefangene NaCl-Kristalle. Schräg bedampft, elektronenmikroskopische Aufnahme bei 19 000facher Vergrößerung; Photographisches Negativ.

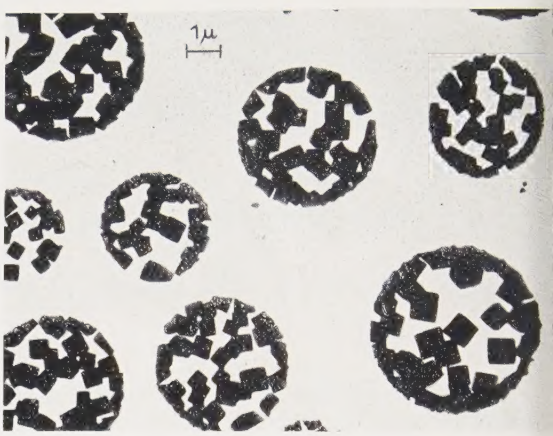


Abb. 3. Aus einer zerstäubten, gesättigten, wäßrigen NaCl-Lösung aufgefangene Tropfen mit auskristallisiertem NaCl. Elektronenmikroskopische Aufnahme 4500fach.

chlorid aus einem Schmelztiegel trocken auf eine Aluminiumwalzfolie aufgeraucht (Fall A); in Abb. 3 wurde eine NaCl-Lösung zerstäubt, die einzelnen Tropfen von wenigen μ Durchmesser zeichnen sich unmittelbar im Bild ab (Fall B). In Abb. 4a wurde mit der Platinöse ein großer Tropfen einer 0,32 Gew.-%igen NaCl-Lösung (Fall C) auf eine mit Aluminium bedampfte Kollodiumunterlage gebracht und getrocknet; in Abb. 4b wurde auf eine SiO-Haut zunächst trocken im Thermalpräzipitator Quarzstaub abgeschieden, dann wieder mit der Platinöse ein großer Tropfen einer 0,32 Gew.-%igen NaCl-Lösung (Fall C) aufgebracht und eingetrocknet. Um die Steinsalzkristalle von den Quarzteilchen unterscheiden zu können, wurde das NaCl durch die Wärmewirkung der Elektronenbestrahlung verdampft, so daß von den NaCl-Kristallen nur die Kohlehüllen (5) sichtbar sind. In den Bildern der Abb. 4 haben also Aluminiumkriställchen oder Quarzteilchen als Kristallisationskerne für die kleinen Steinsalzkristalle gewirkt. In all diesen eben geschilderten Bildern kennt man die Ver-

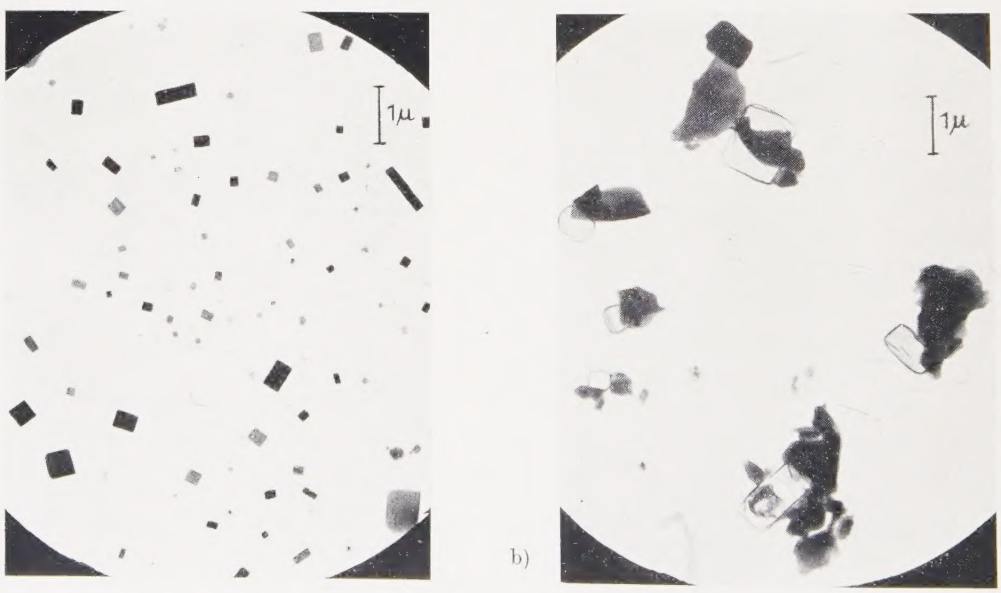


Abb. 4. Aus einer 0,32%igen NaCl-Lösung auf einer Aluminiumaufdampfschicht (4a) und an Quarzteilchen auskristallisierte NaCl Kristalle, die in Abb. 4b durch Elektronenbeschuß verdampft wurden, so daß nur die Kohlehüllen der Kristalle im elektronenmikroskopischen Bild (Vergrößerung 7500fach) sichtbar sind.

chsbedingungen genau, so daß man mit cherheit zwischen den in Abb. 1 schemasch angedeuteten drei Fällen A, B und C nterscheiden kann. Diese Unterscheidung acht aber erhebliche Schwierigkeiten, enn man, um ein Beispiel aus der Praxis nennen, z. B. durch Steinsalzaerosole uarz- oder Kohlestaub zum Koagulieren) zwingen will. Diese auf übermikroskopihen Objektträgern aufgefangenen Kogulationsprodukte haben im normalen ektronenmikroskopischen Bild praktisch s gleiche Aussehen wie Abb. 4b, und man nn aus solchen Bildern nicht sicher ausgen, ob diese Sedimente in der vorliegenn Form trocken (Fall A) oder als Quarzilchen mit angehängtem nassen Tropfen all B) auf den Objektträger gekommen nd oder ob sie in dichtem Nebel nach uskristallisieren auf einer insgesamt durch he Luftfeuchtigkeit feuchten Objektägerblende entstanden sind. Diese Unterheidung zu ermöglichen, ist die Aufgabe r vorliegenden Untersuchung.

Daß man mit dem Nachweis von NaClristallen in elektronenmikroskopischen ildern sehr vorsichtig vorgehen muß, geht s folgenden Befunden hervor: dampft an in einer Elektronenbeugungsapparar Steinsalz auf eine SiO-Schicht auf, so hält man unmittelbar nach dem Aufmpfen das Beugungsbild der Abb. 5a. ach kurzem Luftzutritt und erneutem vakuieren wurde von der gleichen Schicht s Beugungsbild 5b aufgenommen; es igt wesentlich schärfere Ringe, was auf ne Zunahme der Kristallitgröße durch nwirkung der Atmosphäre schließen läßt. äßt man neuerdings Luft in die Apparatur und bringt die etwas feuchte Hand wenige Sekunden in die Nähe der Schicht, so tritt eine weitere Veränderung im Beugungsbild (Abb. 5c) auf, die auf ein weiteres Anwachsen der Kriställchen und Würfelflächenorientierung zur Unterlage hindeutet. Solche Schichten sind bereits nicht mehr, wie ursprünglich nach ihrer Herstellung, zusammenhängend, sondern zeigen im Elektronenmikroskop das Stadium der Abb. 6a. Je länger man diese Schichten mit feuchter Luft in Berührung bringt, desto größer werden die Kristalle. In Abb. 6b und c werden zwei weitere Stadien gezeigt, die das Wachsen der Kristalle unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit demonstrieren; alle 3 Schichten der Abb. 6 sind

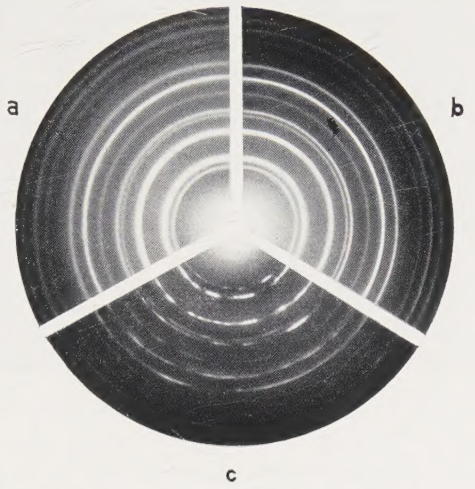


Abb. 5. Elektronenbeugungsbild einer NaCl-Aufdampfschicht unmittelbar nach dem Aufdampfen (a), nach kurzem Lufteinlaß (b) und nach Einwirkung feuchter Luft (c).

b. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahmen gleich hergestellter NaCl-Aufdampfschichten, die verschieden lang feuchter Luft ausgesetzt waren, bei 7700facher Vergrößerung.

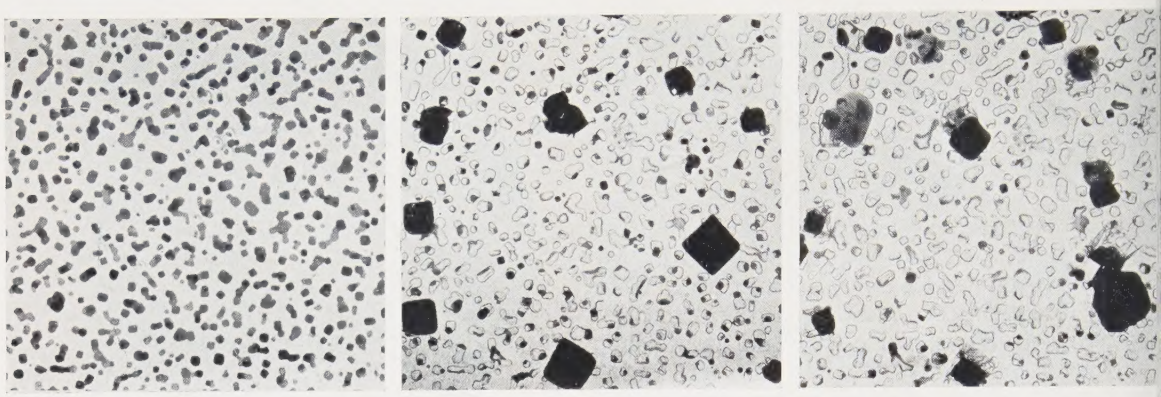


Abb. 7a. NaCl-Aufdampfschicht nach dem Stehen an Luft bei 7700facher Vergrößerung elektronenmikroskopisch abgebildet.

Abb. 7b. Die gleiche Stelle der Schicht nach weiterer Einwirkung feuchter Luft: Neue Kristalle sind entstanden, während die ursprünglichen durch ihre Kohlehülle sichtbar bleiben.

Abb. 7c. Bei einer nochmaligen Einwirkung feuchter Luft hat eine erneute Umkristallisation stattgefunden.

in einem Aufdampfprozeß gleichzeitig und gleich dick hergestellt worden, d. h. sie hatten unmittelbar nach dem Aufdampfen im Vakuum den aus dem Beugungsbild der Abb. 5a resultierenden gleichen Schichtaufbau. In besonders charakteristischer Weise zeigt die Bildfolge der Abb. 7 von ein und derselben Stelle einer Schicht die Veränderung der Kristallgröße und -lage durch den Einfluß hoher Luftfeuchtigkeit. Mittels der während der ersten elektronenmikroskopischen Aufnahme entstandenen Kohlehüllen bleibt die Lage und Form der ursprünglichen Kriställchen des ersten Bildes erhalten. Dieser Befund mahnt zur Vorsicht bei der Beurteilung von elektronenmikroskopischen Bildern kleiner hygroskopischer Salzkristalle; es ist deshalb besonders wichtig, die Unterscheidung der Fälle A, B, C der Abb. 1 durch „Registrierung" der auftreffenden Kristalle oder Tropfen unmittelbar beim Auftreffen zu vollziehen.

Für den Fall, daß Wassertröpfchen nach ihrer Kondensation unverdampft erhalten bleiben, haben Degenhard und Kohlschütter (6) ein Verfahren angegeben, die Tropfen im Elektronenmikroskop abzubilden; sie lassen auf den kondensierten Tropfen Siliciumtetrachloriddampf einwirken, so daß durch Hydrolyse Kieselsäure entsteht. Die in Kieselsäure (Aerosil) umgewandelten Tropfen können dann elektronenmikroskopisch abgebildet werden.

Um bereits eingetrocknete Wassertropfen sichtbar zu machen, wurde zunächst makroskopisch versucht, Spuren dieser Tropfen in Cadmium- oder Zinkdampf zu entwickeln. Diese Versuche scheiterten, wenn man das Wasser auf Glas, Quarz, Kollodium oder alten SiO-Schichten eintrocknen ließ; dagegen konnten Wassertropfen, die auf einer frisch hergestellten SiO-Haut (7) eingetrocknet sind, in Cadmium- oder Zinkdampf durch Kondensation dieser Metalle sichtbar gemacht werden: Wir bedampften im folgenden einen Glasobjektträger in zentimeterbreiten Streifen (in Abb. 8 mit a bezeichnet) mit Siliciummonoxyd von etwa 0,1 μ Dicke. Auf den mit SiO bedampften und den freien Streifen der blanken Glasoberfläche ließen wir je einen Wassertropfen (aqua dest.) von etwa 5 mm Durchmesser eintrocknen. Anschließend wurde der Objektträger im Hochvakuum mit Cadmium bedampft. Abb. 8 zeigt, daß von den 7 Tropfen nur die 4 auf der SiO-Schicht eingetrockneten Tropfen entwickelt wurden. Die Kondensation von Zink oder Cadmium auf vorher mit Wasser benetztem SiO beruht auf der Wasserabgabe einer Kieselsäurehydratschicht (8), die sich unter dem Einfluß des Wassers auf der SiO-Oberfläche gebildet hat. Diese Erscheinung läßt sich auch für

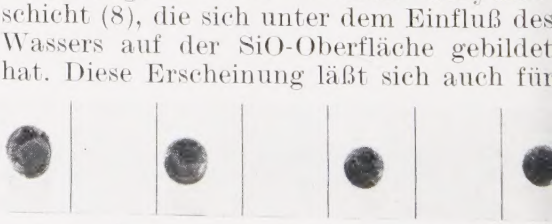
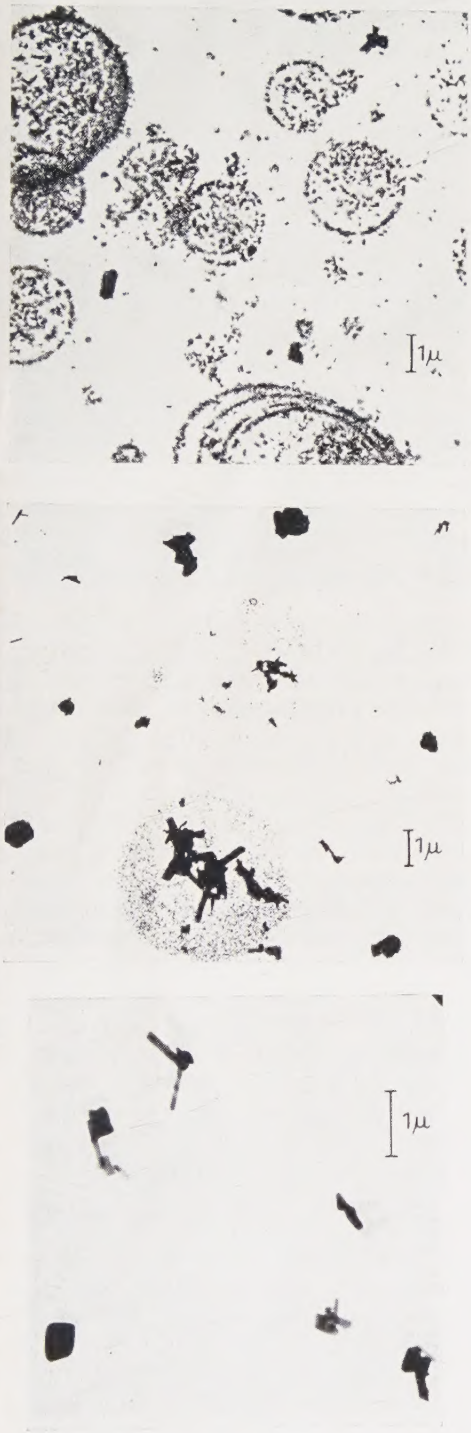


Abb. 8. Mit Cadmium bedampfte, eingetrocknete Wassertropfen etwa natürlicher Größe. a: mit SiO bedampfte Glasoberfläche; b: blanke Glasoberfläche.



bb. 9. Im Kernfäller auf SiO-Haut aufgebrachte
öpfchen einer wäßrigen ZnO-Suspension nach Be-
mpfen mit Zink im Elektronenmikroskop aufgenom-
men.
Kernfäller auf hohe Luftfeuchtigkeit eingestellt, Vergrößerung 4500-fach;
Kernfäller mit geringer Luftfeuchtigkeit, Vergrößerung 4500fach;
Trockener Kernfäller, Vergrößerung 8500fach.

den Nachweis kleiner Wassertropfen in übermikroskopischen Präparaten heranziehen, wenn man die Tropfen auf frisch hergestellten SiO-Schichten auffängt. Eine Reihe solcher Beispiele zeigen die Abb. 9a—c: Eine wäßrige Zinkoxydsuspension wurde mit einem Glasdüsenzerstäuber zerstäubt und die beim Zerstäubungsprozeß aufgeladenen Tröpfchen in einem Luftstrom durch das elektrische Feld eines Zylinderkondensators geschickt, wo ein Teil von ihnen auf den mit frischen SiO-Schichten versehenen Objektträgerblenden der einen Elektrode zur Abscheidung kommt. Anschließend wurden die Objektträger unter gleichen Bedingungen im Hochvakuum mit Zink*) bedampft. Bei hoher Luftfeuchtigkeit erhält man große Tropfen (Abb. 9a), deren Größe vermutlich der an der Zerstäuberdüse entstandenen Tropfengröße entspricht; bei geringerer Luftfeuchtigkeit ist dagegen bei der Abscheidung bereits ein Teil des ursprünglichen Tropfenvolumens verdampft, so daß sich die Zinkoxydkriställchen z. T. nur als mehr oder weniger „feuchte Klümpchen" (Abb. 9b) abscheiden; während bei besonderer Trocknung des von der Düse bis zur Abscheidung durchlaufenen Luftvolumens sich die ZnO-Kriställchen praktisch trocken (Abb. 9c) ablagern, so daß sich bei der anschließenden Bedampfung kein Zink mehr kondensieren kann. Die höchste Feuchtigkeitsstufe bei diesen Versuchen wurde erreicht, nachdem eine Zeitlang Wasser in der Apparatur zerstäubt wurde. Während in der nächsten Stufe (Abb. 9b) der Kernfäller normal benutzt wurde, wurde in der letzten Stufe (Abb. 9c) die innere Elektrode des Zylinderkondensators zusätzlich auf etwa 45° C geheizt.

Während sich frische SiO-Schichten — wegen des Wasserdampfdruckes der sich bildenden Kieselsäurehydratoberfläche — zur Sichtbarmachung von Tropfen aus Wasser und wäßrigen Suspensionen im Cadmium- oder Zinkdampf ausgezeichnet eignen, versagen sie mit wenigen Ausnahmen (8) fast völlig beim Nachweis von Tropfen aus wäßrigen Salzlösungen, Säuren oder Basen (8): im Kernfäller wurde bei hoher Luftfeuchtigkeit (analog zu Abb. 9a) eine wäßrige Steinsalzlösung, deren Kon-

*) Die Kondensationsbedingungen von Zink und Cadmium sind so ähnlicher Art, daß in dieser Arbeit zum Teil Zink, zum Teil Cadmium zur physikalischen Entwicklung benutzt wurde.

zentration**) über 1 Gew.-% lag, zerstäubt. Nach den Erfahrungen an Wasser oder Suspensionen mußte bei den gewählten Versuchsbedingungen die Abscheidung in Tropfen (Fall B der Abb. 1) erfolgen. Wie aus Abb. 10 hervorgeht, können aber diese Tropfen im Zinkdampf nicht entwickelt werden. Nur am Rand der Blende, der nicht von „NaCl-Tröpfchen" getroffen wurde, hat sich Zink kondensiert. Wie in einer ausführlichen Arbeit (8) nachgewiesen wurde, wirken Salze, Säuren und Basen im allgemeinen gelatinierend auf die Kieselsäurehydratoberfläche, wodurch ihre Wasserabgabe vermindert und eine Kondensation von Zink oder Cadmium verhindert wird.

**) NaCl-Lösungen, deren Konzentration unter etwa 1 Gew.-% liegt, wirken auf Kieselsäurehydratschichten noch nicht sicher gelatinierend.

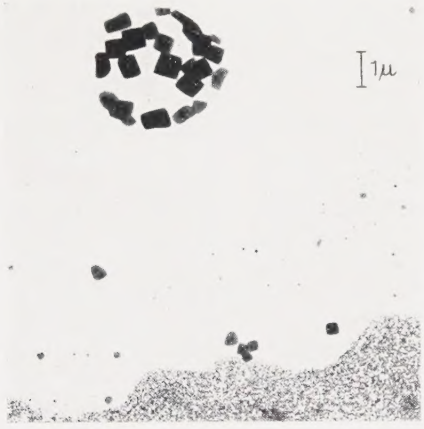


Abb. 10. Auf frischer SiO-Haut aufgefangene Tropfen einer wäßrigen NaCl-Lösung nach Bedampfen mit Zink. Elektronenmikroskopische Aufnahme bei 4500-facher Vergrößerung.

Aber auch diese gelatinierende Wirkung einer NaCl-Lösung läßt sich zum Nachweis von „NaCl-Tröpfchen" auf einer SiO-Haut nutzbar machen, wenn man die frisch mit SiO belegte Objektträgerhaut vorher mit destilliertem Wasser benetzt und wieder trocknet; an den mit Wasser benetzten Stellen kann man dann bei der nachträglichen Bedampfung Cd oder Zn kondensieren, an den mit NaCl-Lösung in Berührung gekommenen Stellen dagegen nicht. Die Abb. 11a und b zeigen auf diese Weise entwickelte in „feuchtem" und „trockenem" Kernfäller abgeschiedene „NaCl-Tropfen" und NaCl-Kristalle, unter denen das aufgedampfte Zink zum Teil entlanggerutscht ist. Wir haben es hier also quasi mit einem inversen Entwicklungsprozeß zu tun. Auf etwas andere Weise sind die Tropfen einer gesättigten wäßrigen NaCl-Lösung in Abbildung 12 sichtbar gemacht worden: Cadmium oder Zink lassen sich auch auf einer trockenen SiO-Schicht oder auf einer Kollodiumhaut kondensieren, wenn man die Unterlage vorher bekernt (9), d. h. in Dicken von weniger als 10^{-2} monoatomar kondensationskernbildende Substanzen(10) aufdampft. In Abb. 12 wurde eine SiO-Schicht mit Kupfer bekernt und die Kernwirkung an der Stelle der auftreffenden „NaCl-Tröpfchen" zunichte gemacht, so daß sich bei der anschließenden Bedampfung an der Stelle der Tropfen kein Zink niederschlägt. Ähnliche Ergebnisse erhält

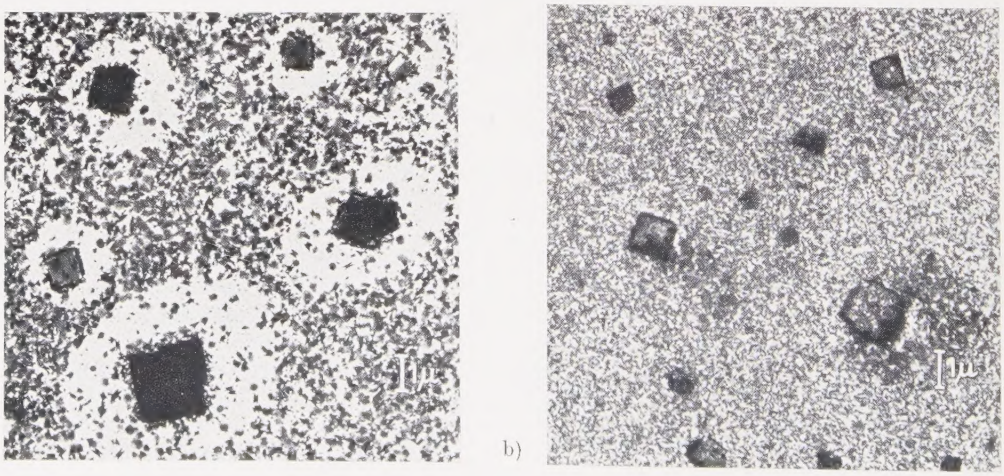


Abb. 11. Auf vorher angefeuchteter, frischer SiO-Haut aufgefangene Tröpfchen (a) und Kristalle (b) einer zerstäubten, 26,4%igen, wäßrigen NaCl-Lösung (gesättigte Lösung), in feuchtem (a) und trockenem Kernfäller (b) niedergeschlagen, nach Bedampfen mit Zink. Elektronenmikroskopische Aufnahme 4500-fach.

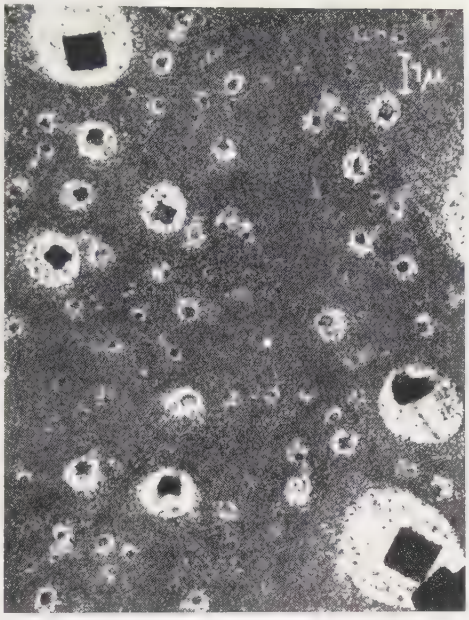


Abb. 12. Tröpfchen einer gesättigten (26,4%igen), wäßrigen NaCl-Lösung, die auf mit Kupfer bekernter SiO-Unterlage niedergeschlagen und anschließend in Zinkdampf entwickelt wurden. Elektronenmikroskopisches Bild 4500-fach.

man z. B. an mit Wolframoxyd bekernten Unterlagen.

Tröpfchen aus wäßriger NaCl-Lösung lassen sich auch noch auf ganz anderem Wege in elektronenmikroskopischen Bildern nachweisen: Kupferschichten, die auf Steinsalzflächen aufgedampft werden, wandeln sich über Nacht oder beim Ablösen mit Wasser in honiggelbe Kupferoxydulschichten um. Es lag die Vermutung nahe, daß „NaCl-Tröpfchen", die auf einer Kupferaufdampfschicht abgeschieden werden, eine ähnliche Reaktion auslösen. Die Untersuchungen des Elektronenbeugungsbildes bestätigten dies und ergaben in feuchter Atmosphäre außerdem eine Umwandlung des Kupfers in $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und CuO. Auch diese Reaktion kann dem Nachweis von NaCl-Tröpfchen dienen, wie die folgenden Bilder zeigen: in Abb. 13a wurde eine konzentrierte NaCl-Lösung durch Ultraschall zerstäubt und die Tropfen auf einer Kupferaufdampfschicht aufgefangen. Die Tropfen der Abb. 13b wurden durch Absedimentieren der Tröpfchen einer mit Glasdüse zerstäubten gesättigten NaCl-Lösung auf einer Kupferaufdampfschicht erhalten, während Abb. 14 im geheizten Kernfäller auf eine Kupferschicht trocken aufgebrachte NaCl-Kristalle zeigt, die auf dem Wege von der Zerstäuberdüse bis zum Objektträger aus ursprünglichen Tropfen auskristallisiert sind. Bei den aus Tropfen erst auf der Kupferschicht gewachsenen

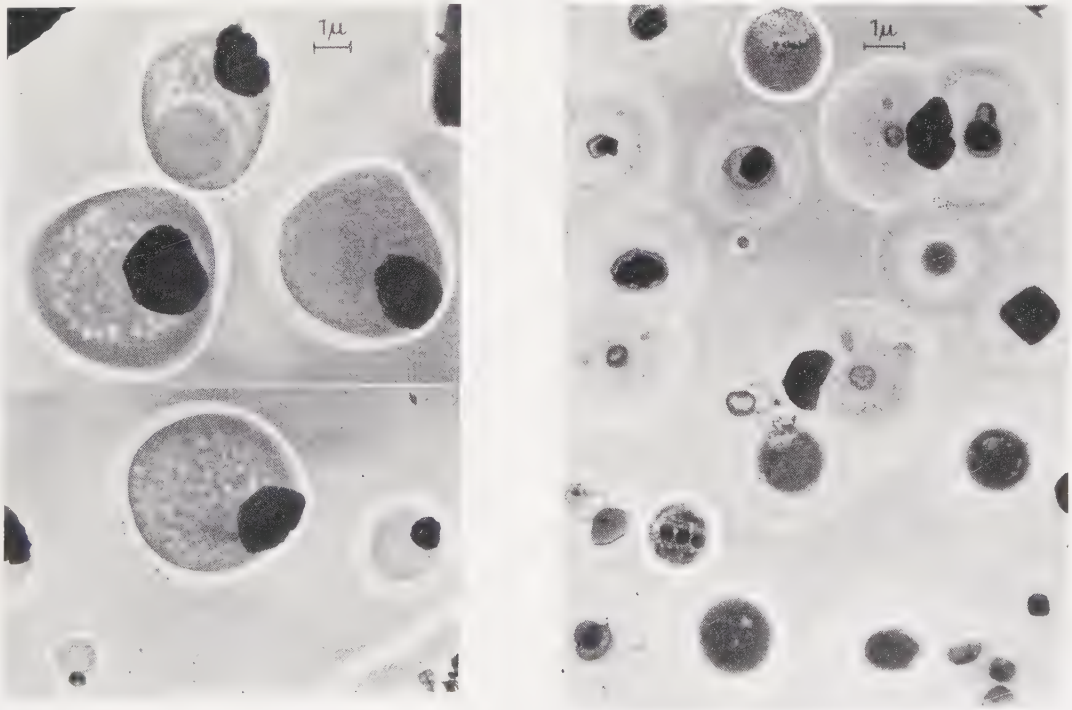


Abb. 13. Auf einer Kupferaufdampfschicht aufgefangene Tröpfchen einer wäßrigen, gesättigten NaCl-Lösung.
a) mit Ultraschall zerstäubt, 4500-fache elektronenoptische Vergrößerung;
b) mit einer Glasdüse zerstäubt, 5400-fache elektronenoptische Vergrößerung.

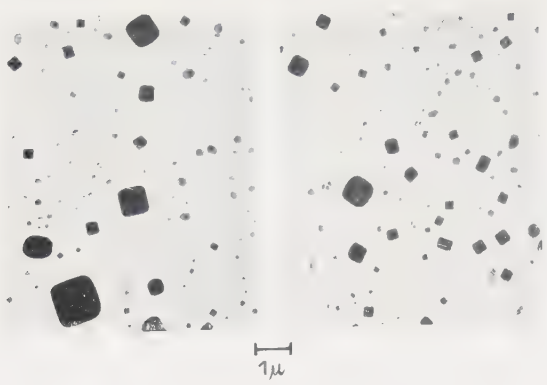


Abb. 14. Auf einer Kupferaufdampfschicht im trokkenen Kernfäller niedergeschlagene NaCl-Kristalle einer zerstäubten, gesättigten, wässerigen NaCl-Lösung, bei 4700-facher elektronenoptischer Vergrößerung.

NaCl-Kristallen ist die Ausbildung der Kristallform nicht so ausgeprägt wie bei Kristallen, die auf einer SiO-Haut auskristallisiert sind, vermutlich ist ein Spureneinbau von Kupfer in das NaCl-Gitter dafür verantwortlich.

Um die Konzentration des in einem Tropfen gelösten oder suspendierten Stoffes zu bestimmen, benötigt man Masse oder Volumen des gelösten oder suspendierten Stoffes und des Tropfens. Haben sich aus einer Lösung Kristalle in eindeutiger Tracht ausgeschieden, wie dies z. B. bei den kubischen Steinsalzkristallen der Abb. 11a der Fall ist, so kann man das Volumen der Kristalle verhältnismäßig gut abschätzen. Um das Tropfenvolumen im Augenblick des Auftreffens auf die Unterlage zu ermitteln, muß man den Zusammenhang zwischen seinem Volumen und seiner Auflagefläche kennen, die sich im übermikroskopischen Bild abzeichnet: Aus der Differentialgleichung der axialsymmetrischen Flüssigkeitsoberfläche ergibt sich für den liegenden Tropfen (11), bei Annahme kleiner Tropfen, eine Kugelfläche mit dem Radius r als Tropfenbegrenzung. In Abb. 15 ist α der Benetzungswinkel des Tropfens mit der SiO-Unterlage (ACB), r_1 der Radius der Auflagefläche. Das ursprüngliche Volumen eines Tropfens vom Radius R

$$\left(V_{Tropfen} = \frac{4\pi}{3} R^3\right)$$

ist nach dem Aufliegen auf der Unterlage gleich dem Volumen des Kugelsegments der Höhe h:

$$V_{Segment} = \frac{1}{3} h^2 \pi (3r - h).$$

Ersetzt man den unbekannten Radius r aus dem Dreieck BCM durch das meßbare r_1, so erhält man

$$V_{Segment} = \frac{\pi}{6} h\ (3 r_1^2 + h^2).$$

Da die Sehne BD den Benetzungswinkel α halbiert, läßt sich die unbekannte Höhe h in der Form

$$h = r_1 \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}$$

durch den Benetzungswinkel ausdrücken. Damit wird

$$V_{Segment} = \frac{\pi}{6} r_1^3 \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \left(3 + \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}\right).$$

Durch Gleichsetzen von $V_{Tropfen} = V_{Segment}$ ergibt sich dann der gesuchte Tropfenradius zu

$$R = r_1 \cdot \frac{1}{2} \sqrt[3]{\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \left(3 + \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}\right)} = r_1 \cdot c,$$

worin r_1 als Radius der Auflagefläche aus dem elektronenmikroskopischen Bild bestimmbar ist. Der Zahlenfaktor c ist in Abb. 16 als Funktion des Benetzungswinkels dargestellt. Für den Benetzungswinkel $\alpha = 90°$ wird der Zahlenfaktor $c = 0{,}8$.

Um zu prüfen, welche Benetzungswinkel praktisch auftreten, wurde eine gesättigte NaCl-Lösung in mit gesättigter NaCl-Lösung

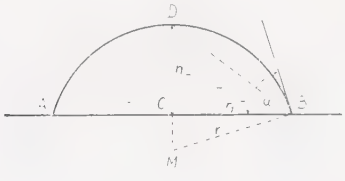


Abb. 15. Kugelfläche eines auf der Ebene ABC liegenden kleinen Tropfens mit dem Benetzungswinkel α und dem Radius r_1 seiner Berührungsfläche.

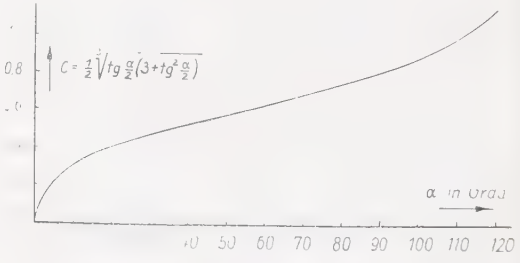


Abb. 16. Abhängigkeit des Faktors $\frac{1}{2}\sqrt[3]{\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}\left(3+\operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)}$ vom Benetzungswinkel α.

sserdampfgesättigter*) Atmosphäre im rnfäller zerstäubt und, wie beschrieben, f vorher angefeuchteten SiO-Blenden auffangen. Nach Entwicklung im Zinkdampf rden elektronenmikroskopische Bilder ch Art der Abb. 11a aufgenommen. Bechnen wir die mittlere Kantenlänge der einsalzkristalle mit a, den mittleren Radius r Berührungsfläche mit r_1, so ergeben B. die 5 auf der Abb. 11a sichtbaren opfen in der Reihenfolge von oben nach ten im Mittel etwa folgende Werte der belle:

	a in mm	r_1 in mm	$\frac{a}{r_1}$	$c = \frac{a}{r_1} \cdot 1{,}175$
1.	3,8	5,5	0,69	0,81
2.	5,5	8,0	0,69	0,81
3.	6,5	9,5	0,68	0,80
4.	4,0	6,0	0,67	0,79
5.	9,5	14,0	0,68	0,80

Einer bei 20° C gesättigten NaCl-Lösung tspricht eine Konzentration von etwa ,4 Gew.-% = 14,7 Vol.-%, d. h. in 0 cm³ Lösung sind 14,7 cm³ NaCl gelöst; mit wird das Verhältnis

$$\frac{\text{Volumen der Lösung}}{\text{Kristallvolumen}} = \frac{\frac{4\pi}{3} R^3}{a^3} = \frac{\frac{4\pi}{3} r_1^3 c^3}{a^3} = \frac{100\ \text{cm}^3}{14{,}7\ \text{cm}^3} = 6{,}8.$$

r gesuchte Zahlenfaktor c ergibt sich mit zu

$$c = \frac{a}{r_1} \cdot \sqrt[3]{\frac{21}{4\pi}} = \frac{a}{r_1} \cdot 1{,}175.$$

r die 5 Tropfen der Abb. 11a liefert die belle im Mittel einen Faktor von $c \approx 0{,}8$. s Experiment liefert also nach der Kurve r Abb. 16 einen Benetzungswinkel von gefähr $\alpha = 90°$. Da die Kurve verhältnisßig flach verläuft, wird man auch bei rsuchen mit Lösungen anderer Konzenationen keinen großen Fehler machen, nn man mit einem Benetzungswinkel von etwa 90° rechnet. Sorgt man durch geeignete Feuchtigkeitsverhältnisse dafür, daß sich die Konzentration eines Tropfens vom Ort seiner Entstehung bis zum Auffänger nicht ändert, so kann man bei vorgegebener Lösungskonzentration nach dem eben geschilderten Verfahren den Benetzungswinkel ermitteln.

*) Dampfdruck (bei 20 C 13,34 Torr), der sich h längerem Zersprühen von gesättigter NaCl-Lög einstellt.

Zusammenfassung

Es wird eine Reihe von Verfahren beschrieben, wie man Wassertröpfchen oder Tropfen von Suspensionen oder Lösungen, insbesondere von NaCl-Lösung, nach dem Eintrocknen auf besonders präparierten Objektträgern im Elektronenmikroskop nachweisen kann. Eine kurze Rechnung deutet an, wie der Radius eines freien Tropfens mit dem Radius seiner Berührungsfläche auf der Trägerhaut zusammenhängt. Aus der Kenntnis der Konzentration von Lösungen kann man den Benetzungswinkel des Tropfens mit der Unterlage abschätzen. Umgekehrt kann man bei bekanntem Benetzungswinkel aus dem Radius der Berührungsfläche und der Größe ausgeschiedener Kristalle Schlüsse auf die Konzentration der zerstäubten Lösung ziehen.

Literatur

1) Es sei in diesem Zusammenhang besonders auf den Aerosolgenerator zur Erzeugung gleichmäßiger Tropfengrößen von Dautrebande hingewiesen. Siehe z. B. L. Dautrebande, H. Beckmann und W. Walkenhorst, Beitr. Silikoseforschg., Heft **19**, (Bochum 1953).

2) Riedel, G. und H. Ruska, Kolloid-Z. **96**, 86 (1941); G. Riedel, Kolloid-Z. **103**, 228 (1943).

3) Walkenhorst, W., Beitr. Silikoseforschg., Heft **18** (Bochum 1952).

4) Siehe z. B. L. Dautrebande, H. Beckmann und W. Walkenhorst, Beitr. Silikoseforschg., Heft **19** (Bochum 1953), oder L. Dautrebande und Mitarb., Essai de prévention de la silicose, Union minère du Haut-Katanga (Brüssel 1954).

5) König, H., Naturwiss. **35**, 261 (1948).

6) Degenhard, W. und H. W. Kohlschütter, vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung in Freiburg 1952 (bisher unveröffentlicht).

7) König, H., Optik **3**, 419 (1948).

8) König, H., H. J. Löffler und F. Lappe, Glastechn. Berichte **28**, 131 (1955).

9) Mollwo, E., Reichsber. Phys. **1**, 1 (1944).

10) Zehender, E., Optik **7**, 200 (1950).

11) Siehe z. B. A. Gyemant, Handb. d. Phys. VII, S. 362 (Berlin 1927).

Aus dem Hygiene-Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn (Direktor: Prof. Dr. K. Herzberg)

Größenbestimmung im Elektronenmikroskop mit gespreiteten monodispersen Polystyrol-Latexteilchen*)

Von A. Kleinschmidt

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. April 1955)

Da bei einer Größenbestimmung von Partikeln im Elektronenmikroskop auf der einzelnen photographischen Platte oder dem Leuchtschirm der elektronenoptische Abbildungsmaßstab bekannt sein muß, sind im allgemeinen zeitraubende Kontrollmessungen notwendig, um die Vergrößerungsbestimmungen bei verschiedenen Objektblenden bzw. verschiedenen Aufnahmen mit gleicher Genauigkeit durchzuführen. Bei größeren Serien von Messungen genügt in der Regel, vor allem bei elektromagnetischen Geräten, eine einmalige Eichung nicht. Die Gründe hierfür sollen nicht erörtert werden. Im folgenden wird die Präparation von einheitlichen Polystyrol-Latexkugeln durch Spreitung auf Wasser beschrieben, wobei infolge der gleichmäßigen Darstellung diese als Meßgrundlage zur Vergrößerungsbestimmung verwendet werden können. Die Auswertung ergibt eine höhere Meßgenauigkeit als mit den seitherigen gebräuchlichen Verfahren. Seitdem es möglich ist, einheitliche Teilchen zu erhalten (DOW CHEMICAL COMP.), scheint es wünschenswert, die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse als Ergänzung früherer Befunde (1, 3, 4, 6) mitzuteilen.

1. *Präparation der Polystyrol-Latexteilchen*

Um die Partikel so darzustellen, daß sie einzeln und in einer gleichmäßigen Verteilung liegen, werden sie in einem Proteinfilm gespreitet (5,7): Die proteinhaltige Latexsuspension wird auf ein wäßriges Substrat gebracht, breitet sich zu einer Monoschicht aus und wird auf intakte Formvarfolien übertragen. Durch die Spreitung erhält man nicht aggregierende Partikel gleicher Größe; sie bleiben bei der späteren Präparation weiterer Schichten auf den Folien.

Experimentelle Technik: Von den verschiedenen Proben von Polystyrol-Latex (monodisperse polystyrene latexes) wurden drei (15 N-23, 15 N-7 und 15 N-8 der Dow Chemical Comp.*)) zur Spreitung und späteren Ausmessung der Größen verwendet. Ein Präparat (15 N-7) eignete sich besonders gut für Messungen an biologischen Objekten infolge seiner einheitlichen Größe und günstigen Dimension.

Die Polystyrol-Stammsuspension wird mit einer wäßrigen 0,1%igen Albuminlösung (krist. Rinderserumalbumin reinst**), in redest. Wasser gelöst) bis zur empirisch eingestellten Gebrauchssuspension verdünnt (z. B. 1:4000 entsprechend einer 0,25%igen Stammsuspension); sie hält sich längere Zeit bei etwa 6° C.

Als Trog für die Spreitung wurde eine leicht paraffinierte Glasschale von 20 cm Durchmesser und etwa 500 ml Volumen verwendet. Sie wird mit redestilliertem Wasser von 18° C, das mit 0,01 n HCl auf p_H 4,9 eingestellt ist (mit der Glaselektrode gemessen), aufgefüllt, so daß die Oberfläche wenigstens um 1 mm den plangeschliffenen freien Rand überragt. Nachdem diese mit paraffinierten Metall- oder Glasbarrieren gereinigt („abgekämmt") und damit frei von filmbildenden Substanzen ist, legt man einen ringförmigen hydrophob imprägnierten kräftigen Perlonfaden (Länge etwa 35,4 cm) auf die Wasseroberfläche auf, ohne daß er an irgendeiner Stelle untertaucht (2). Seine Innenfläche dient zur Ausbildung des Albuminfilms. An einem senkrecht eintauchenden sauberen Objektträger wird mit Mikropipette eine gemessene Menge von 0,025 ml der Latex-Gebrauchsuspension auf die reine Oberfläche abgeschwemmt (Abb. 1). Der Film breitet sich nach wenigen Sekunden innerhalb des Fadens aus und bildet eine etwa kreisförmige Fläche, wie an der Fadenform zu erkennen ist. Unter der Voraussetzung, daß am Faden kein Durchbruch erfolgt, lassen sich durch Abtupfen der filmtragenden Wasseroberfläche beliebig viele Objektblenden, die mit einer Formvarfolie (ohne Löcher) versehen sind, einheitlich besetzen. Je nach gewünschter Zahl Latexteilchen pro Flächeneinheit bzw. Gesichtsfeld läßt sich der Ansatz leicht variieren, ebenso ist eine Berechnung der Konzentration der Partikel im Albuminfilm gut möglich (vgl. 8).

Die Verteilung der Teilchen über größere Flächen kann man dadurch verfolgen, daß ein sauberer Objektträger mittels eines Halters (Abb. 1) am Schluß der Präparation durch den Albuminfilm horizontal durchgehoben und nach dem Trocknen im Lichtmikroskop auf das Filmverhalten kontrolliert wird (Abb. 2). In entsprechender Weise zeigen die befilmten Blenden eine meist monodisperse Verteilung des Latex

*) Die Verwendung von Polystyrol-Latexteilchen zur Kalibrierung im Elektronenmikroskop ist von verschiedenster Seite mit unterschiedlicher Präparation vorgenommen worden [vgl. auch H. Stuart, Physik der Hochpolymeren, Bd. 2, S. 513 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953)], das hier beschriebene Verfahren ist jedoch neu bezüglich der Herstellung vieler einzeln liegender Kugeln im definierten Albuminfilm.

*) Für die Überlassung entsprechender einheitlicher Präparate (vgl. 3) danke ich der DOW CHEMICAL COMP. Midland USA., insbesondere Dr. J. W. Vanderhoff, Physical Research Laboratory.

**) Herrn Prof. Dr. H. E. Schultze, Behringwerke Marburg, danke ich für das Präparat.

(Abb. 3a—c). Die Struktur und der sehr geringe Kontrast des Albuminfilms beeinflussen weder die Abbildung der Latexteilchen, noch die zusätzlich darauf gebrachten Objekte. Die Filmdicke beträgt etwa 20 ÅE (berechnet), sofern beim Spreiten kein Verlust in das Substrat eintritt.

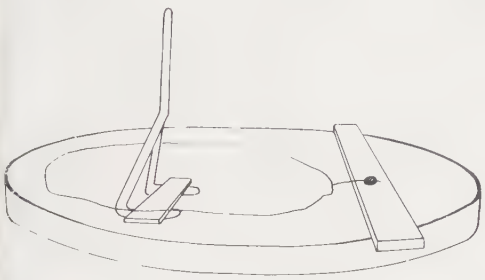


Abb. 1. Glastrog (20 cm ϕ) zur Spreitung eines Albuminfilms auf Wasser. Barriere, schwimmender Faden und Objektträger mit Halter. Erläuterung siehe Text.

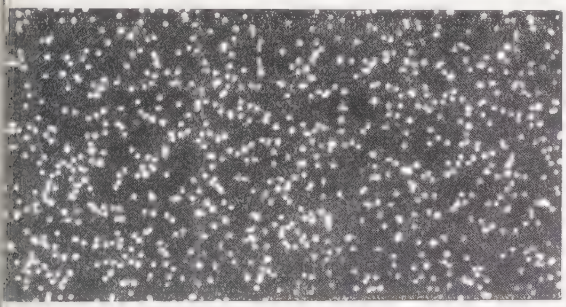
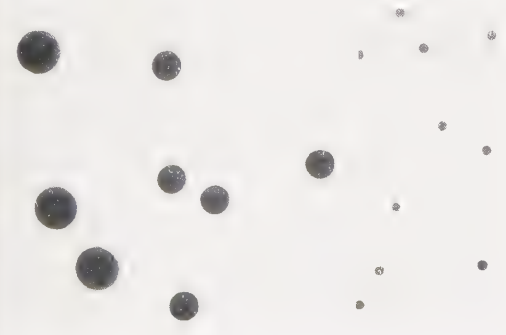


Abb. 2. Polystyrol-Latexteilchen (15N-7) als Suspension (etwa 0,125%) in einer 0,1%igen Albuminlösung gespreitet; auf Objektträger getrocknet. Dunkelfeldaufnahme. Ultrakondensor, 10 × Objektiv achromatisch, 12,5 × apl. Okular, Silber-Eosinplatte. etwa 400 × . Die Abbildung zeigt eine einheitliche Verteilung gleichgroßer Latexkugeln, vereinzelt Aggregate.



a b c

Abb. 3. Polystyrol-Latexteilchen (DOW CHEMICAL COMP.) im Albuminfilm gespreitet, auf Formvarfolie präpariert.
a) 15N-8: H 6100 × 1,97 = 12 000fach. 501 mμ
b) 15N-7: H 5900 × 2,04 = 12 000fach. 335 mμ
c) 15N-23: H 6000 × 2,0 = 12 000fach. 127 mμ

2. *Auswertung*

Der mittlere Durchmesser der kreisrunden Bohrung einer für die Siemens-Elektronenmikroskope üblichen Lochblenden (1,4- oder 7-Lochblenden, lichte Weite der Bohrung etwa 70 μ), die mit Folie und Latexfilm versehen ist, wird in verschiedenen Richtungen im Lichtmikroskop mit einem Okularmikrometer (Schraubenmikrometer-Okular und Objektmikrometer, Leitz G. m. b. H., Wetzlar) ausgemessen (Zeile a Tabelle 1). In einer elektronenmikroskopischen Übersichtsaufnahme (Vergrößerung etwa 1000fach) wird die betreffende Bohrung mit dem Latexfilm vollständig abgebildet (Zeile b), und durch Bestimmung ihres mittleren Durchmessers auf der photographischen Platte erhält man den genauen elektronenoptischen Abbildungsmaßstab für diesen Vergrößerungsbereich (Zeile c). Bei einer höheren Vergrößerung (etwa 6000fach) werden nun Ausschnitte aus dem zentralen Gebiet der Übersicht aufgenommen (Zeile d). Ein Vergleich derselben Abstände der charakteristisch sternbildartig angeordneten Latexteilchen auf solchen Aufnahmen (Zeile e) mit denen der Übersichtsaufnahme ergibt den Vergrößerungsfaktor dieser Stufe (Zeile f) und damit die Gesamtvergrößerung (Zeile g). In der hierbei erhaltenen Abbildung können die Durchmesser der Polystyrol-Latexkugeln mit ausreichender Genauigkeit im Lichtmikroskop mit demselben Okularmikrometer auf der photographischen Platte bestimmt werden. Tabelle 1 zeigt ein Beispiel der Meßergebnisse.

Tabelle 1

a	Durchmesser der Lochblende im Lichtmikroskop	70 μ
b	Übersichtsaufnahme im E. M.	77 mm
c	Vergrößerungsfaktor	1100
	Vergleich der Abstände auf:	
d	Übersichtsaufnahme E. M.	11 mm
e	mit Endvergrößerung E. M.	58 mm
f	Vergrößerungsfaktor	5,27
g	Gesamtvergrößerung	5777

Die zur Auswertung verwendeten Aufnahmen wurden bei 80 kV Strahlspannung mit dem Elektronenmikroskop 100 b (Siemens u. Halske AG.), das mit einer Hg-Diffusionspumpe arbeitet, gemacht.

In Tabelle 2 sind die Polystyrol-Größen zusammengestellt.

Tabelle 2

Präparat Nr.	Mittlerer Teilchendurchmesser	Mittlere Abweichung	gemessene Zahl	Zahl der Aufnahmen	Werte der Hersteller (3)
15 N-23	127 mμ	± 4 mμ	200	14	138 mμ
15 N-7	335 mμ	± 5 mμ	107	13	340 mμ
15 N-8	501 mμ	± 18 mμ	108	15	512 mμ

Die von uns erhaltenen Durchmesser für die Latexteilchen sind um 1,5 bis 3 % kleiner als die von den Herstellern angegebenen*). Über die möglichen Ursachen dieser systematischen Abweichung (Präparation, unterschiedlicher p_H-Wert, verschiedene Strahlspannung, Kontaminierungsschichten) läßt sich zur Zeit nichts Näheres aussagen.

3. *Anwendung*

Die Möglichkeiten zur Vergrößerungsbestimmung mit Latexteilchen wurden schon vielseitig ausgenutzt. Bei dieser Präparation erhält jede Folie eine genügend einheitliche Besetzung mit Kugeln, wie sie bei Suspensionspräparaten kaum erreicht werden kann. Eher kann man die Präparate mit den durch das Sprühverfahren erzielten Verteilungen von Latexpartikeln vergleichen. Bringt man etwa auf eine so vorbereitete Folie mit Latex Bakterien mit Geißeln (Escherichia coli, Kolibakterien), so lassen sich bequem die Geißeldurchmesser auf der Aufnahme ausmessen (Abb. 4). Es ist dabei vorteilhaft, die Konzentration des Latex so zu wählen, daß mehrere Teilchen auf einer Aufnahme zur Ausmessung gelangen, da hin und wieder einzelne Teilchen die genannten mittleren Durchmesser stärker über- oder unterschreiten. Durch den aufgebrachten Albuminfilm ist zudem die Folienoberfläche hydrophil. Diese Eigenschaft bietet für das Aufbringen von Suspensionen Vorteile, da der Tropfen sofort über die Objektblenden auseinanderläuft. Bei Schnittpräparaten wird man sich für das Präparieren der Partikel nach Auffangen des Schnitts mit der Blende entscheiden. Mit der Bedampfung erfolgt eine gewisse, je nach Menge und Art des verdampften Guts unterschiedlich dicke Auflagerung in Richtung der Bedampfungsquelle. Dieser Zuwachs muß bei einer Ausmessung der Latexkugeln berücksichtigt werden (6), er ist bei dem verwendeten Wolframoxyd relativ gering bei Messungen in verschiedenen Diametern.

Abb. 4. Bact. coli (E. coli), mit Geißeln. Wolframoxyd bedampft. 6300

Die Folie wurde zuerst mit Latex besetzt, dann wurden die Bakterien darauf präpariert. Geißeldurchmesser 21 mμ, im Vergleich mit Polystyrolkugeln von 335 mμ Durchmesser.

*) In einer weiteren Angabe über die Partikelgrößen nähern sie sich wieder den hier gewonnenen Werten.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Dabei haben Fräulein B. Schüler und J. Haaß als technische Assistentinnen mitgewirkt. Herrn Dr. phil. W. Vogell, Marburg, danke ich für die ständige Mitarbeit und seine Hilfe am Elektronenmikroskop.

Zusammenfassung

Die Darstellung monodisperser Polystyrol-Latexteilchen gleicher Größe gelingt durch Spreiten in einem dünnsten Albuminfilm, wobei die mittleren Teilchenabstände beliebig variiert werden können. Die Ausmessung von 3 Proben (DOW CHEMICAL COMP.) ergibt Kugeln von 127 mμ ± 3,2%, 335 mμ ± 1,5% und 501 mμ ± 3,6% Durchmesser, die sich für eine ständige Größenbestimmung weiterer Partikel im Elektronenmikroskop eignen.

Literatur

1) Backus, R. C. und Williams, R. C., J. appl. Physics **19**, 1186 (1948).

2) Blodgett, K., J. Amer. chem. Soc. **57**, 1007 (1935).

3) Bradford, E. B. und Vanderhoff, J. W., J. appl. Physics **25**, 1455 (1954).

4) Ellis, S. G., J. appl. Physics **23**, 728 (1952); Gerould, C. H., ibid. **21**, 183 (1950); Maron, S. H., Moore, C. und Powell, A. S., ibid. **23**, 900 (1952); Scott, G. D., ibid. **20**, 417 (1949).

5) Hartman, R. E., Green, T. G., Bateman, J. B., Senseney, C. A. und Hess, G., J. appl. Physics **24**, 90 (1953).

6) Kern, S. F. und Kern, A., J. appl. Physics **21**, 705 (1950).

7) Kleinschmidt, A., Acta haematol. (im Druck).

8) Trurnit, H., Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe Bd. **4**, 347 (Berlin 1945).

Aus dem Institut für anorganische chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien

Über die Beziehung zwischen Viskosität und Zusammensetzung binärer Natriumsilikatgläser 1

Von E. Eipeltauer und G. Jangg

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 30. März 1955)

1. Einleitung

Betrachtet man das Viskositätsverhalten verschiedener Gläser, so erkennt man recht große Unterschiede. Manche Gläser sind bei relativ niedrigen Temperaturen schon dünnflüssig, andere wieder zeigen selbst bei hohen Temperaturen noch erhebliche Viskosität. Viele Gläser benötigen nur eine geringe Temperatursteigerung, um vom zähflüssigen in den dünnflüssigen Zustand überzugehen (kurze Gläser), bei anderen wiederum ist das Temperaturintervall, in dem gleich starke Verflüssigung eintritt, auffallend größer (lange Gläser). Dieses Verhalten kann nur auf Unterschiede im inneren Aufbau der betrachteten Gläser zurückgeführt werden; es ist daher ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Viskositätsverhalten und der Konstitution der Gläser zu erwarten.

Trotz umfangreicher Untersuchungen vieler namhafter Forscher konnte noch keine Klärung dieser Frage erreicht werden. Verschiedene Autoren glauben aus Minima, Maxima und Wendepunkten der Viskositätsisothermen über der Zusammensetzung der Gläser auf einen solchen Zusammenhang schließen zu können, andere halten die Lage der Minima, Maxima und Wendepunkte für unabhängig von der Zusammensetzung und verneinen jeden Zusammenhang. Trotz des in der Literatur zu findenden umfangreichen Beobachtungsmaterials über dieses Problem ist es äußerst schwierig, einen klaren Überblick zu gewinnen, da die Bedingungen, unter denen die verschiedenen Beobachtungen gesammelt wurden, äußerst verschieden sind. Die Messungen der Viskosität wurden an organischen und anorganischen Gläsern, im unterkühlten Zustand und bei Temperaturen oft weit über dem Schmelzpunkt der den Gläsern zugrundeliegenden Verbindungen durchgeführt. Sehr oft fehlen Hinweise, ob die Gläser im untersuchten Temperaturgebiet Assoziationen oder Dissoziationen zeigen, nicht zuletzt dürften auch einzelne der untersuchten Flüssigkeiten kein Newtonsches Fließverhalten aufweisen. Aus all diesen Gründen sind die einzelnen in der Literatur beschriebenen Beobachtungen im allgemeinen nicht miteinander vergleichbar und Rückschlüsse aus dem gesammelten Beobachtungsmaterial nicht nur äußerst schwierig, sondern geradezu unmöglich.

Nun wäre aber gerade die Kenntnis eines eventuellen Zusammenhanges zwischen dem Viskositätsverhalten der Gläser und deren innerem Aufbau von ganz besonderer Wichtigkeit für eine noch eingehendere Erforschung des Glaszustandes. Sind diese Abhängigkeiten in konkreter Form bekannt, dann läßt sich nicht nur die strittige Frage entscheiden, ob in den Gläsern tatsächlich Verbindungen vorliegen, es sind auch Schlüsse auf das Vorhandensein von Dissoziationen und Assoziationen in Gläsern möglich, und nicht zuletzt könnten Viskositätsmessungen gegebenenfalls bei der Erstellung von Zustandsschaubildern zum Auffinden von Verbindungen und Eutektika herangezogen werden.

Es war nun das Ziel unserer Arbeiten, das Viskositätsverhalten der Gläser im System Na_2O-SiO_2 genau zu untersuchen und nach Möglichkeit einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Zusammensetzung der Natronsilikatgläser zu finden. Im Gegensatz zu allen bisher durchgeführten und in der Literatur beschriebenen Arbeiten wurden von uns zum Auffinden von Zusammenhängen nicht nur die Viskositätsisothermen über der Zusammensetzung betrachtet, sondern auch die Abhängigkeit der Steilheit der Viskositäts-Temperaturkurven von der Gläserart untersucht. Letzterer Weg schien aussichtsreich, da ja bekannt ist, daß die Länge der Gläser mehr unterschiedlich ist und man erwarten konnte, daß nicht nur der Flüssigkeitsgrad, sondern auch die Länge der Gläser von deren Zusammensetzung abhängt.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, für die Abhängigkeit der Viskosität von der

Temperatur brauchbare mathematische Formulierungen zu finden. In der Literatur sind viele, größtenteils empirische Formeln vorgeschlagen, die den Verlauf der Viskosität mit der Temperatur mehr oder minder gut wiedergeben.

Fast alle bekannten Formeln für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, die bekannte Formel von Ubbelohde (5, 16) und vor allem jene Formeln, die durch mathematische Behandlung nach verschiedenen Gesichtspunkten erhalten wurden — wie z. B.: Die Viskosität proportional dem freien Raum zwischen den Molekülen (E. L. Lederer (17)), die Viskosität zurückgeführt auf wellenmechanische Vorgänge (H. Umstätter, E. Berl (18)), Ableitung der Viskosität auf thermodynamischem Weg (Karrer, Berl, H. Umstätter (19)), Ableitung nach der Löchertheorie von H. Eyring (4) — lassen sich auf eine schon von S. Arrhenius (20) angegebene Grundgleichung zurückführen:

$$\log \eta = a + \frac{B}{T}$$

Es zeigt sich jedoch, daß diese Grundgleichung das Viskositätsverhalten nicht befriedigend wiedergibt; Viskositätsmessungen ergeben nämlich beim Auftragen von $\log \eta$ gegen $1/T$ mehr oder weniger stark gekrümmte gleichseitige Hyperbeln. Die Krümmung läßt sich jedoch in vielen Fällen nur erkennen, wenn die Viskosität über größere Bereiche (mindestens 2—3 Zehnerpotenzen) betrachtet wird.

Eine recht gut den Verhältnissen entsprechende Formel gaben G. Tammann und W. Hesse (9) für organische und G. S. Fulcher (21) für anorganische Gläser an:

$$\log \eta = a + \frac{b}{T - T_a}$$

Diese Formel vermag das Viskositätsverhalten der Gläser in weitesten Bereichen mit guter Genauigkeit zu erklären, und zwar vom Transformationspunkt an bis weit über den Schmelzpunkt hinaus. Die in den eigenen Arbeiten untersuchten Gläser genügten mit großer Annäherung dieser Formel; die später beschriebene Auswertung gründet sich auf der von Tammann und Fulcher angegebenen Beziehung.

Eine eingehendere Diskussion über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und die verschiedenen Formeln folgt im 2. Teil der vorliegenden Arbeit.

Kurze Besprechung der wichtigsten Literaturstellen des Systems Na_2O—SiO_2

Die Viskositäten im System Na_2O—SiO_2 wurden schon mehrfach untersucht, zuerst von E. W. Washburn, G. R. Shelton, E. E. Libmann (22) an vier Gläsern verschiedener Zusammensetzung mit Angabe der Viskositätstemperaturkurven, weitere Arbeiten stammen von S. English (23) und R. Babcock (24). Eine eingehendere Untersuchung an einer größeren Anzahl von Gläsern hat E. Preston und W. E. S. Turner (25) durchgeführt. Die von ihnen angegebenen Viskositätsisothermen zeigen bei der Zusammensetzung entsprechend der Verbindung $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ ein deutliches und scharf ausgeprägtes Minimum. Aus diesem Minimum und aus der Messung der Flüchtigkeit des Na_2O aus Na_2O-SiO_2-Schmelzen schließen die Autoren, daß in der flüssigen Glasschmelze die nicht dissoziierte Verbindung $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ vorliegt. Ein weiteres, nur sehr schwach ausgeprägtes Minimum wurde an der Stelle $Na_2O \cdot 3\,SiO_2$ gefunden. Dieses Minimum ist jedoch so schwach, daß es die beiden Autoren nicht mit Sicherheit zu behaupten wagen.

Gegen das Vorliegen von Verbindungen auf Grund des Minimums nimmt G. W. Morey (26) Stellung.

Das System Na_2O — SiO_2 wurde dann ein zweites Mal sehr sorgfältig von G. Heidtkamp und K. Endell (27) einer Prüfung unterzogen. Im Gegensatz zu Preston und Turner finden Heidtkamp und Endell keinerlei Minima in den Viskositätsisothermen, nur einen ganz flachen Wendepunkt an der Stelle von $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ und nehmen gegen die Arbeit von Preston und Turner Stellung (28). In einer Erwiderung auf die erwähnte Kritik von Heidtkamp und Endell soll nach E. Preston (29) der Unterschied in den beiden Ergebnissen damit zu erklären sein, daß im flüssigen Zustand erst durch längeres Erhitzen der Gleichgewichtszustand erreicht werden muß, um die Minima in den Viskositätsisothermen zu erhalten. Ebenso wie Heidtkamp und Endell verneint auch H. R. Lillie (30) das Vorhandensein von Minima in den Viskositätsisothermen des Systems Na_2O — SiO_2. Bei Untersuchungen an anderen Systemen dagegen fand C. H. Herty jun. (31) im System CaO — SiO_2 an Stelle der Verbindung $CaO \cdot SiO_2$ ein ausgesprochenes Minimum in den Viskositätsisothermen. Seine Ergebnisse wurden später von J. R. Rait, Q. C. M'Millian, R. Hay (32) bestätigt, die ebenfalls an der Stelle $CaO \cdot SiO_2$ eine starkes Minimum finden. Darüber hinaus beschreibt J. R. Rait (33) im System CaO — SiO_2 auch an den Stellen $2\,CaO \cdot 3\,SiO_2$ und $CaO \cdot 2\,SiO_2$ Stellen geringerer Viskosität, jedoch nicht so scharf ausgeprägte Minima wie bei $CaO \cdot SiO_2$.

Eines der Hauptziele der eigenen Arbeiten war es nun, eine Klärung zu finden zwischen den verschiedenen Anschauungen von E. Preston einerseits und Heidtkamp-Endell andererseits.

3. Die eigenen Arbeiten

a) Beschreibung der Apparatur zur Messung der Viskosität

Entsprechend den zur Untersuchung gelangenden reinen Natronsilikatgläsern mit 22—45 % Na_2O wurden die Viskositätsmessungen zwischen 700 und 1500 C durchgeführt; weiterhin mußte für jedes einzelne Glas ein möglichst großes Viskositätsintervall erfaßt werden, um die später zu beschreibende Auswertung nach der

Tammann-Fulcher-Beziehung zu erhärten. Von den zur Messung der Viskosität üblichen Verfahren (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15) wurde für die eigenen Versuche das Kugelziehverfahren gewählt. Unser Viskosimeter, nachgebaut dem von W. Hänlein (12) angegebenen, gestattete Viskositätsmessungen in einem genügend großen Bereich (ungefähr von 50 Poise bis über 20 000 Poise) mit genügender Genauigkeit. Um den Verlauf der Viskositäts-Temperaturkurven möglichst gut zu erfassen, waren für jedes einzelne Glas möglichst viele Einzelviskositätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen erforderlich.

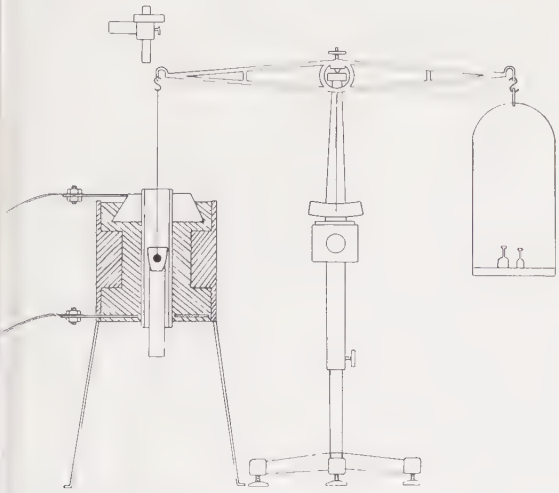


Abb. 1. Kugelziehviskosimeter nach Hänlein

Das Glas wird in einem Platintiegel (Fassungsraum gefähr 40 g Glas) in einem kleinen, beidseitig offenen ohlegrießofen erhitzt, der es gestattet, gewünschte hitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten mit ausichender Genauigkeit einzuhalten. Über längere Zeiı jedoch konstante Temperaturen zu halten, ist prakch nicht möglich. Eine Temperaturkonstanz wird aber r die eigenen Versuche gar nicht angestrebt, da die ufnahme der Viskositäts-Temperaturkurven nur bei öglichst gleichmäßiger und bei allen Gläsern möglichst icher Abkühlungsgeschwindigkeit erfolgt. In das zu essende Glas taucht eine Platinkugel (10 mm Durchsser) mit angeschweißtem Platindraht (1 mm Durchsser) ein. Die Platinkugel mit dem angeschweißten ıht wird über einen Draht aus hochhitzebeständigem terial (Kanthal A) an einer empfindlichen Waage t weit ausladendem Waagebalken aufgehängt. An r Skala der Waage sind zwei Marken angebracht, einer Kugelweglänge von 1 cm entsprechen. Die skositätsmessung selbst geschieht folgendermaßen: Die Platinkugel im dünnflüssig geschmolzenen Glas rd möglichst genau austariert, dann wird die Kugel s der Glasschmelze durch Auflegen eines bestimmten ergewichtes auf die Waagschale herausgezogen und t einer Stoppuhr die Zeit gemessen, die der Zeiger der aage von einer Markierung zur anderen Markierung tsprechend 1 cm Kugelweglänge braucht. Zur Temperaturmessung ist ein geeichtes, empfindliches Glühfadenpyrometer der Fa. Hartmann u. Braun mit Fernrohrablesung verwendet worden.

Eichung des Kugelziehviskosimeters

Um die gemessene Viskosität auch absolut in Poise angeben zu können, wurde das Kugelziehviskosimeter mit sehr zähen Eichölen geeicht.

Die Viskosität der Eichöle war vorher mit Hilfe von Kapillarviskosimeter genau gemessen worden. Es ergab sich bei der Eichung für die eigene Apparatur folgende Beziehung:

$$\eta \quad g \cdot t \cdot f$$

η = Viskosität in Poise, g = Belastung in Gramm,
t = Ziehzeit zwischen den Eichmarken in Sekunden,
f = Apparatekonstante = 27,5.

Nun lassen sich aber Eichöle in Kapillarviskosimetern nur bis zu einer Viskosität von einigen Poisen messen. Das eigene Viskosimeter hat aber einen Verwendungsbereich, der bei weit höheren Viskositäten liegt; die Eichung konnte also nur für den alleruntersten Bereich durchgeführt werden. Der Eichung und der Angabe der absoluten Viskosität ist aus diesem Grunde keine große Genauigkeit zuzuschreiben. Zähere Eichöle von bekannter Viskosität standen uns nicht zur Verfügung.

In der eigenen Arbeit werden die Viskositätsisothermen über der Zusammensetzung beschrieben; für diese Art der Darstellung ist die genaue Kenntnis der absoluten Viskosität nicht unbedingt erforderlich. Da man auf die Ordinate die Logarithmen der Viskosität aufträgt, bleibt auch bei falscher Apparaturkonstante die Kurvenform erhalten, die Kurven erscheinen nur nach oben oder unten parallel verschoben. Ebenfalls bei der später beschriebenen Auswertung nach der Tammann-Fulcher-Formel ist die Kenntnis der absoluten Viskositäten nicht notwendig.

Zur Bestimmung der Relativgenauigkeit der Einzelmessungen wurden umfangreiche Versuche durchgeführt, die eine Relativgenauigkeit von $\pm$ 7 % für die Einzelmessung ergaben. Diese Relativgenauigkeit ist, wie später noch eingehender erörtert wird, für die in unserer Arbeit durchgeführte Auswertung ausreichend.

b) Messungen der Viskosität im System Na_2O SiO_2

Es wurde das Viskositätstemperaturverhalten von 28 Natriumsilikatgläsern mit 22 bis 45 % Na_2O-Gehalt bestimmt. Gläser mit weniger als 22 % Na_2O zeigten einen hohen Erweichungsbeginn, und bei 1600 Grad waren die Gläser noch relativ zäh-

flüssig. Gläser mit mehr als 45 % Na_2O zeigten beim langsamen Abkühlen während der Viskositätsmessungen sichtbare Kristallausscheidungen.

Für die Herstellung der Gläser wurde fein gepulverter Rosenquarz (Analyse: 99,7 % SiO_2, 0,04 % Fe_2O_3, Rest hauptsächlich Al_2O_3) mit wasserfreier Soda purum gemengt und in einer geräumigen Platinschale in einem gasbeheizten Muffelofen bis zur klaren Schmelze erhitzt. Die Schmelztemperatur wurde, um Verluste von Na_2O durch Verdampfen zu vermeiden, so niedrig gehalten, daß erst nach 2 Stunden klare Schmelzen entstanden.

Diese Gläser wurden in den Platintiegel gefüllt, in dem später die Viskositätsmessungen durchgeführt wurden, und durch langsame Temperatursteigerung im Kohlegrießofen geschmolzen. In der vollkommen klaren Schmelze wurde die Platinkugel des Viskosimeters bei Temperaturen entsprechend rund 50 Poise genau austariert. Die Abkühlungsgeschwindigkeit hielten wir möglichst genau mit 250–300 Grad/Stunde ein. Mit den Viskositätsmessungen begannen wir bei ungefähr 100 Poise und konnten sie bis ungefähr 20 000 Poise fortsetzen entsprechend einem Temperaturunterschied je nach der Glasart – von 400–550 Grad, so daß zur Aufnahme einer einzigen Viskositätstemperaturkurve bis zu 51 Einzelmessungen ausgeführt werden konnten. Nach Beendigung der Messung wurden die Gläser rasch in kaltem Wasser abgeschreckt und eine Probe davon analysiert. Alle Gläser waren klar durchsichtig, zeigten keine Kristallausscheidungen und waren farblos.

c) Auswertung der Meßergebnisse

Zum Zeichnen der Viskositätskurven wurden die Werte für jedes einzelne Glas in einem $\log \eta - 1/T$-Koordinatensystem aufgetragen. η in Poise, T in ° C. Bei Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung

$$\log \eta = a + \frac{B}{T}$$

hätten sich Gerade ergeben müssen, jedoch zeigen alle Gläser eine Krümmung. Bei einigen Gläsern ist diese Krümmung sehr schwach, gerade noch erkennbar, bei anderen Gläsern dagegen relativ stark. Ferner zeigten verschiedene Temperaturviskositätskurven noch andere Abweichungen, z. B. erkennt man an einigen Gläsern bei Viskositäten unter 100 Poise nach weiterer Temperatursteigerung eine stärkere Verflüssigung, als der Viskositätskurve entspricht. Diese starke Verflüssigung konnte nicht bei allen Gläsern beobachtet werden, beginnt jedoch einheitlich bei Viskositäten zwischen 80 und 100 Poise, anscheinend unabhängig von der Temperatur. Bei anderen Gläsern wieder steigt die Viskositätskurve bei Unterschreiten von Temperaturen von rund 900 ° C steiler als normal an. Auch dieses anomale Verhalten konnte nicht bei allen Gläsern gefunden werden. Der Beginn der größeren Steilheit liegt aber einheitlich bei Temperaturen um 900 ° C und anscheinend unabhängig von der Viskosität. Einige wenige Gläser zeigen beide Anomalien nebeneinander, sowohl Verflüssigung bei niedrigen Viskositäten, als auch Verfestigung bei Temperaturen unter 900 °. Ein Zusammenhang zwischen diesem abweichenden Verhalten und der Zusammensetzung der Gläser konnte nicht beobachtet werden.

Alle Viskositätstemperaturkurven der Gläser lassen sich in verschiedene Typen unterteilen:

1. Nach der Krümmung:
   a) schwache Krümmung, Beispiel Abb. 2, Glas 4,
   b) starke Krümmung, Beispiel Abb. 2, Glas 28.

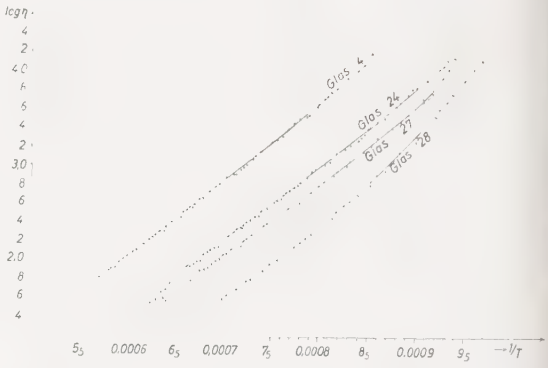


Abb. 2. Viskositäts-Temperaturkurven aufgetragen nach der Gleichung $\log = a + \frac{b}{T}$

Zwischen der stärksten und der schwächsten Krümmung lagen gleichmäßig verteilt alle Übergänge. Über den Zusammenhang zwischen Krümmung und Zusammensetzung siehe später bei der Auswertung nach der Tammann-Fulcher-Gleichung.

2. Nach den Abweichungen in den Viskositätskurven:
   a) vollkommen gleichmäßiger, stark oder schwach gekrümmter Kurvenverlauf, keine Abweichungen;
   b) die Viskositätstemperaturkurven zeigen im Bereich niedriger Viskosität stärkere Viskositätsabnahme mit Erhöhung der Temperatur, Beispiel Abb. 2, Glas 24.
   c) stärkere Zunahme der Viskosität bei Temperaturen unter 900 °, Beispiel Abb. 2, Glas 27;
   d) einige Gläser zeigen beide Effekte gleichzeitig.

Die verschiedenen gemessenen Gläser ilen sich wie folgt in die verschiedenen ruppen:

ype 2a) Gleichmäßiger Kurvenverlauf: Glas 1, 2, 4, 6, 9, 11, 13, 17, 18, 19, 23, 26 und 28;

ype 2b) Verflüssigung bei niedriger Viskosität: Glas 3, 5, 8, 14, 15, 16 und 24;

ype 2c) Verfestigung bei niedriger Temperatur: Glas 3, 5, 7, 10, 12, 20, 21, 22, 25 und 27;

ype 2d) Beides: 3 und 5.

Alle diese und die in diesem Kapitel noch brachten Beobachtungen werden im Teil der Arbeit ausführlicher diskutiert erden, an dieser Stelle seien nur die reinen tsachen mitgeteilt.

Auswertung der Meßergebnisse durch Auftragen der Viskositätsisothermen über der chemischen Zusammensetzung

Die gezeichneten Viskositätstemperatururven wurden graphisch ausgeglichen und us diesen Werten die Viskositätsisothern über der Zusammensetzung für 900, 000, 1100, 1200 und 1300 Grad aufgetragen (Abb. 3).

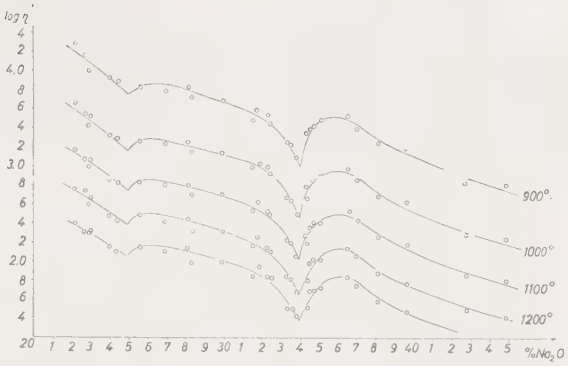


Abb. 3. Viskositätsisothermen über der Zusammensetzung

Tabelle 1 bringt die log η-Werte in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und Temperatur.

Wie aus Abb. 3 zu ersehen, finden sich über den Zusammensetzungen von $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ und $Na_2O \cdot 3\,SiO_2$ Minima in den Viskositätsisothermen. Gleiche Minima wurden von E. Preston und W. E. S. Turner (25) gefunden. Die Minima bei $Na_2O \cdot 3\,SiO_2$ konnten die beiden Forscher jedoch nicht mit Sicherheit behaupten. [Viskositätsisothermen nach Preston-Turner (Abb. 5) und Schmelzdiagramm nach F. C. Kracek (34) (Abb. 5)].

Tabelle 1

Glas Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% Na_2O	22,2	22,7	22,9	23,1	24,0	24,4	25,6	26,9	28,1	28,3
800	—	—	4,72	—	4,66	—	4,52	4,46	—	4,33
900	4,28	41,6	3,98	4,15	3,92	3,88	3,82	3,78	3,85	3,71
1000	3,66	3,55	3,42	3,52	3,32	3,28	3,25	3,23	3,25	3,16
1100	3,17	3,06	2,99	3,06	2,86	2,82	2,83	2,80	2,80	2,69
1200	2,76	2,64	2,60	2,67	2,48	2,44	2,48	2,42	2,44	2,31
1300	2,40	2,30	2,30	2,31	2,15	2,10	2,15	2,10	2,14	1,98
1400	2,08	1,99	2,01	2,01	1,88	1,84	1,88	1,83	1,86	1,65

Glas Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
% Na_2O	29,9	31,5	31,7	32,3	32,4	33,3	35,5	33,8	34,4	34,5
800	—	4,16	4,32	4,26	4,17	3,94	4,00	3,89	4,06	4,12
900	3,70	3,48	3,59	3,54	3,45	3,25	3,23	3,10	3,39	3,36
1000	3,14	2,98	3,03	2,98	2,92	2,67	2,64	2,50	2,66	2,78
1100	2,69	2,54	2,64	2,53	2,48	2,23	2,18	2,05	2,20	2,26
1200	2,31	2,17	2,29	2,15	2,12	1,84	1,83	1,70	1,81	2,00
1300	2,00	1,85	1,98	1,84	1,83	1,52	1,49	—	1,52	1,70
1400	1,75	1,59	1,71	1,61	1,59	—	—	-	—	1,42

Glas Nr.	21	22	23	24	25	26	27	28
% Na_2O	34,7	35,1	36,5	37,0	38,1	39,6	42,7	44.8
800	4,12	4,22	4,34	4,13	3,98	3,91	3,56	3,65
900	3,41	3,48	3,54	3,40	3,24	3,20	2,83	2,81
1000	2,85	2,88	2,98	2,86	2,68	2,63	2,29	2,24
1100	2,40	2,41	2,54	2,42	2,26	2,18	1,85	1,80
1200	2,01	2,03	2,14	2,06	1,88	1,78	1,50	1,43
1300	1,70	1,72	1,82	1,76	1,59	1,47		
1400	1,43	1,46	1,53	1,51				

Dagegen fanden H. R. Lillie (30) und G. Heidtkamp und K. Endell (27) (Abb. 4) keine solchen Minima, sondern einen völlig gleichmäßigen Kurvenverlauf der Viskositätsisothermen.

B) Auswertung nach der Tammann-Fulcher-Beziehung

Bei Betrachten der verschiedenen Viskositätstemperaturkurven sieht man, daß die Gläser zwar eine nur wenig, aber doch verschiedene Steilheit zeigen, d. h. die Gläser haben einen verschieden langen Erweichungsbereich. Es schien interessant, den Zusammenhang zwischen der Steilheit und der Zusammensetzung der Gläser zu untersuchen. Wir suchten deshalb eine Formel, die den Kurvenverlauf der Viskositätstemperaturkurven befriedigend wiedergibt und eine solche fanden wir in der zuerst von Tammann und Hesse (9) für organische und von G. S. Fulcher (21) für anorganische Gläser angegebenen Beziehung:

$$\log \eta = a + \frac{b}{T - T_o}.$$

Wie verschiedene Autoren angeben, genügt diese Formel dem wahren Kurvenverlauf mit großer Annäherung über weite Bereiche (ungefähr 50 Poise bis gegen 10^{12} Poise). Eine nähere Erörterung dieser Formel folgt im II. Teil dieser Arbeit. Auch bei unseren Gläsern wurden beim Auftragen von $\log \eta$ gegen $1/T - T_o$ in allen Fällen gute Gerade erhalten. Selbstverständlich

Abb. 4 und 5. Viskositätsisothermen über der Zusammensetzung nach Preston-Turner und Heidtkamp-Endell mit Schmelzdiagramm nach Kracek

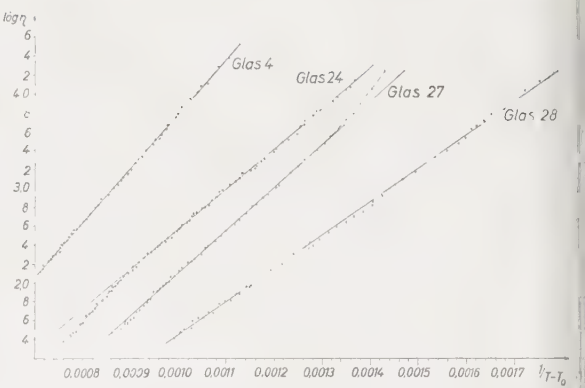


Abb. 6. Viskositäts-Temperaturkurven aufgetragen nach der Tammann-Gleichung

finden sich die früher erwähnten Abweichungen auch hier (siehe Abb. 6).

d) Berechnung der Konstanten a, b und T_o

Die Meßwerte der Viskositätskurven wurden zuerst als $\log \eta$ gegen $1/T$ aufgetragen, die erhaltenen gekrümmten Kurven graphisch ausgeglichen und aus der Kurve drei weit auseinanderliegende Punkte herausgenommen. Nach den allgemeinen Methoden der analytischen Geometrie lassen sich daraus die drei Konstanten a, b und T_o berechnen. Man erhält nach Auflösen der Gleichungen für T_o:

$$T_o = -\frac{T_1 T_2 (\log \eta_2 - \log \eta_1) + T_1 T_3 (\log \eta_1 - \log \eta_3) + T_2 T_3 (\log \eta_3 - \log \eta_2)}{T_3 (\log \eta_2 - \log \eta_1) + T_2 (\log \eta_1 - \log \eta_3) + T_1 (\log \eta_3 - \log \eta_1)},$$

T_o in ° C, wenn T_1, T_2 und T_3 in ° C eingesetzt werden.

η_1, η_2, η_3 sind die den Temperaturen T_1, T_2, T_3 entsprechenden Viskositäten in Poise.

Obige lange Formel läßt sich vereinfachen, wenn man T_1 willkürlich $= 0$ setzt, $T'_2 = T_2 - T_1$, $T'_3 = T_3 - T_1$.

Man erhält dann:

$$T'_o = \frac{T'_2 T'_3 (\log \eta_3 - \log \eta_2)}{T'_3 (\log \eta_2 - \log \eta_1) + T'_2 (\log \eta_1 - \log \eta_3)}$$

und $T_o = T_o' + T_1$.

b erhält man aus folgender Gleichung:

$$b = -\frac{(T_1 - T_o)(T_3 - T_o)(\log \eta_1 - \log \eta_3)}{T_3 - T_1}$$

und a:

$$a = \log \eta_1 - \frac{b}{T_1 - T_o}.$$

e) Genauigkeit der Angabe von a, b und T_o

Durch die graphische Ausgleichung der Viskositätstemperaturkurven kann die Genauigkeit der zur Berechnung der Konstanten herausgenommenen Punkte über

Tabelle 2

Glas Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% Na_2O	22,2	22,7	22,9	23,1	24,0	24,4	25,6	26,9	28,1	28,3
T_o	240	238	250	235	285	400	375	350	325	235
b	5870	5760	4750	5690	3800	4060	4020	4370	5190	5600
a	— 1,92	— 2,02	— 1,44	— 1,93	0,87	— 1,40	— 1,22	— 1,97	— 2,20	— 2,33

Glas Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
% Na_2O	29,9	31,5	31,7	32,3	32,4	33,3	33,5	33,8	34,4	34,5
T_o	220	230	340	400	380	400	460	480	470	455
b	5450	5600	4270	3860	3850	3820	3350	3170	3400	3410
a	— 2,05	— 2,35	— 1,50	— 1,44	— 1,41	— 1,84	— 1,26	— 1,51	— 1,55	— 1,99

Glas Nr.	21	22	23	24	25	26	27	28
% Na_2O	34,7	35,1	36,5	37,0	38,1	39,6	42,7	44,8
T_o	380	435	355	340	300	330	420	455
b	4070	3650	4220	4350	4520	4610	3560	3520
a	— 1,68	— 1,47	— 1,63	— 2,31	— 1,99	— 2,30	— 1,91	— 2,24

e Genauigkeit der Einzelviskositätsmes-
ng gesteigert werden. Man kommt damit
f Fehler in T_o von ungefähr $\pm$ 20 %, in
nlichen Größenordnungen halten sich
ch die Fehler für b. Diese Genauigkeit
lt nicht nur für die Relativgenauigkeit
n T_o und b. Die Werte sind auch absolut
cht mit größeren Fehlern behaftet. Wie
üher bei der Beschreibung der Apparatur
wähnt, können die absoluten Viskositä-
n nur mit größerer Unsicherheit ange-
ben werden. Die Kenntnis der absoluten
iskositäten ist jedoch zur Berechnung von
und b nicht notwendig, in den Formeln
r T_o und b kommen nur die Differenzen
r Logarithmen vor. Dagegen zeigen die
erte für a zwar nur einen Relativfehler
n $\pm$ 20 %, der Absolutfehler ist dagegen
ößer anzunehmen.

Für eine Auswertung der Steilheit der
läser und der Krümmung der Viskosi-
tstemperaturkurven wurden aus den
eßwerten nach den angegebenen Formeln
e Werte für T_o, b und a berechnet (Ta-
lle 2) und über der Zusammensetzung
r Gläser aufgetragen.

An den Stellen von $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ und
$a_2O \cdot 3\,SiO_2$ zeigt die Kurve b scharfe
inima, mit dazwischenliegenden ausge-
ägten Maxima; T_o und a dagegen haben
n den Stellen der Verbindungen Maxima.

Die Minima und Maxima an der Stelle
$a_2O \cdot 3\,SiO_2$ sind stark ausgeprägt, das
inimum in den Viskositätsisothermen an
erselben Stelle ist dagegen nur sehr flach
nd liegt nur wenig außerhalb des Fehlers
n $\pm$ 7 %. Man kann nun aus graphisch
usgeglichenen Werten von T_o, b und a,
eren Abhängigkeit von der Zusammen-

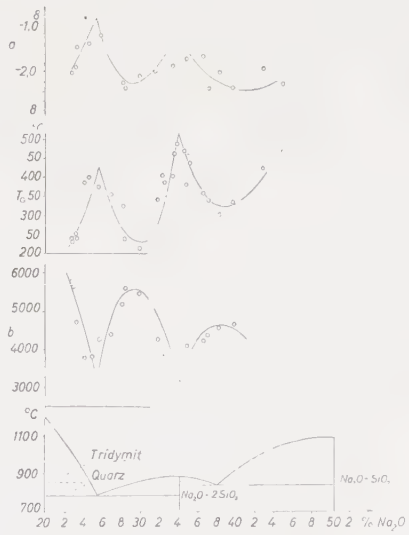


Abb. 7. a, b, T_o über der Zusammensetzung und Schmelzdiagramm

setzung weit außerhalb des Fehlers liegt, die Viskositätsisothermen zurückrechnen und erhält dann deutlicher die experimentell gefundenen Minima in den Viskositätsisothermen. Diese Minima, die Preston und Turner nur mit Vorbehalt angaben, können auf Grund der Rückrechenbarkeit aus den eindeutigeren Abhängigkeiten von T_o, b und a als tatsächlich vorhanden angesehen werden.

Zusammenfassung (I. Teil)

Das der vorliegenden Arbeit zugrunde gelegte Problem war die Untersuchung eines eventuellen Zusammenhanges zwischen Viskositätsverhalten von Gläsern und deren Zusammensetzung an Hand von Untersuchungen im System Na_2O — SiO_2, da die bis-

herigen Ergebnisse der Forscher auf diesem Gebiet weitgehend auseinander gehen.

In eigenen Versuchen wurden durch Aufnahme der Viskositäts-Temperaturkurven von 28 Gläsern des Systems $Na_2O - SiO_2$ mit den Zusammensetzungen zwischen 22 und 45% Na_2O und Zeichnen der Viskositätsisothermen über der Zusammensetzung die Literaturergebnisse überprüft. Es konnten die Ergebnisse von Preston vollinhaltlich bestätigt werden.

Für die Auswertung der Viskositäts-Temperaturkurven wurde die Tammann-Fulcher-Gleichung herangezogen und beim Auftragen von a, b und T über der Zusammensetzung noch viel schärfere Abhängigkeiten gefunden, als sie die Viskositätsisothermen zeigen.

(Schrifttumsverzeichnis am Schluß des II. Teils der Arbeit).

Aus dem Physiko-chemischen Laboratorium der Farbenfabriken BAYER A. G., Werk Wuppertal-Elberfeld

Kolloidchemische Eigenschaften von Phenothiazinderivaten

Von W. Scholtan

Mit 19 Abbildungen

(Eingegangen am 9. März 1955)

A. Einleitung

Bei der Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung der Phenothiazinderivate (Ph. D.) Megaphen, Latibon, Atosil und Padisal wurden überraschenderweise selbst in konzentrierten wäßrigen Lösungen außerordentlich geringe Werte gefunden. Diese betragen bei den 5%igen Lösungen etwa 0,1 bis 0,2° C.*). Diese auffallend geringe Gefrierpunktserniedrigung läßt auf einen anomalen Lösungszustand der Ph. D. schließen.

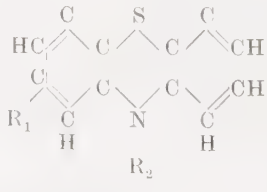
Ein Hinweis auf die mögliche Ursache der Erscheinung wird durch die Struktur der Stoffe gegeben. Die Ph. D. stellen Salze von aliphatisch-heterocyclischen tertiären Aminen bzw. Ammoniumsalze dar. Bei ihnen sind zwei bzw. drei Wasserstoffatome durch Methyl- oder Äthylgruppen substituiert, während ein Wasserstoffatom durch eine kurze aliphatische Kohlenwasserstoffkette ersetzt ist, die mit dem heterocyclischen Ringsystem verbunden ist. Während dieses Ringsystem hydrophobe Eigenschaften besitzt, verleiht die positive Ladung des Stickstoffatoms der Ammoniumgruppe hydrophile Eigenschaften und bedingt damit die Wasserlöslichkeit des Stoffes. Der Aufbau des Stoffes aus getrennt angeordneten hydrophilen und hydrophoben Bereichen ist charakteristisch für Kolloidelektrolyte. Auf Grund dieser Struktur könnte daher vermutet werden, daß sich die Ph. D., ebenso wie andere nach ähnlichem Prinzip aufgebaute heterocyclische Verbindungen, wie Kolloidelektrolyte verhalten. Es wäre dann zu erwarten, daß die Lösungen dieser Stoffe außer der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung auch eine Reihe weiterer kolloidchemischer Eigenschaften aufweisen.

Charakteristisch für Kolloidelektrolyte ist es, daß sie in wäßriger Lösung nicht molekulardispers zerteilt sind, sondern in Form von Mizellen vorliegen. In der vorliegenden Arbeit soll daher vor allem versucht werden, Aufschlüsse über die Teilchengröße des gelösten Stoffes aus Messung der Viskosität, der Diffusion, der Sedimentation und der Lichtstreuung zu erhalten. Ferner soll die Existenz einer kritischen Konzentration der Mizellbildung untersucht werden.

Die Kenntnis der physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe besitzt im Hinblick auf die medizinische Verwendung der Ph. D. ein besonderes Interesse.

B. Die verwendeten Präparate

Für die Untersuchung wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Phenothiazinderivate in einem für pharmazeutische Zwecke üblichen Reinheitsgrad verwendet. Die Stoffe besitzen die allgemeine Formel



C. Versuchsmethodik

1. *Sedimentation*

Die Sedimentation der Ph. D. wurde an wäßrigen Lösungen in der luftgetriebenen Ultrazentrifuge der Phywe bei 50 000 U/min und einem Schwerefeld von

*) Die experimentelle Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wurde im Untersuchungslaboratorium der Farbenfabriken BAYER A. G., Werk Wuppertal-Elberfeld, von Herrn Dr. Loth durchgeführt.

Tabelle 1

Bezeichnung und Konstitution der verwendeten Phenothiazinderivate

Handelsname bzw. Bezeichnung	R_1	R_2	
Megaphen*)	Cl	$-CH_2-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2$	Cl^-
Präparat I**)	CH_3	$-CH_2-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2$	Cl^-
Präparat II**)	H	$-CH_2-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2$	Tartrat
Latibon*)	H	$-CH_2-CH_2-N^+H(C_2H_5)_2$	Cl^-
Atosil*)	H	$-CH_2-CH(CH_3)-N^+H(CH_3)_2$	Cl^-
Padisal*)	H	$-CH_2-CH(CH_3)-N^+(CH_3)_3$	$CH_3SO_4^-$

*) Eingetragene Warenzeichen.

**) Die Präparate I und II wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. U. Hörlein, Pharmazeutisch-senschaftliche Abteilung der Farbenfabriken BAYER A. G., Werk Wuppertal-Elberfeld, zur Verfügung gestellt.

a 180 000 g bestimmt. Die mit einem Thermoelement messene Zelltemperatur betrug dabei im Durchnitt 23° C. Die Beobachtung und photographische gistrierung erfolgte nach der Methode von Philpot d Svensson. Die Ultrazentrifugenaufnahmen wurn mit dem Meßmikroskop ausgemessen. Aus dem ertenen Sedimentationsweg des Kurvengipfels und der limentationszeit wurde die Sedimentationskonstante üblicher Weise berechnet und auf Standardbasis (Temratur und Viskosität des Wassers von 20°) korrigiert.

Diffusion

Die Diffusion der Substanz wurde in der Diffusionsle des Elektrophoreseapparates nach Tiselius (Fo- B der Firma Strübin, Basel) bei 20° C bestimmt. Die obachtung und Registrierung erfolgte unter Bezung der optischen Einrichtung dieses Apparates h der Methode von Philpot und Svensson. Die Fusionskonstanten D_A wurden aus den vergrößerten ilpot-Svensson-Aufnahmen nach der Flächenthode berechnet, die Diffusionskonstanten D_m nach Momentenmethode von Gralén.

Viskosität

Die Viskosität der wäßrigen Lösungen wurde in m Ostwald-Viskosimeter bei 25° C gemessen. Das kosimeter hatte folgende Dimensionen:

Radius der Kapillare	0,026 cm
Länge der Kapillare	9 cm
Ausflußvolumen	1,5 ccm
Ausflußzeit	76 sec

durch die Hagenbach-Korrektur und das Gewindigkeitsgefälle (960 sec^{-1}) verursachte Fehler trägt beim verwandten Viskosimeter bei Viskositätsssungen in wäßriger Lösung nach Schulz (1) weniger 1% und konnte vernachlässigt werden. Weitere Einzelheiten über Viskositätsmessungen so- über Sedimentations- und Diffusionsmessungen einer früheren Arbeit zu entnehmen (2).

Lichtstreuung

Die Lichtstreuung der Lösungen wurde in einem von ngstenberg entworfenen und von der BASF, Ludshafen gebauten Gerät untersucht. Bei diesem Gerät durchsetzt die Strahlung einer ntquelle nach Durchgang durch verschiedene Samlinsen, Blenden und ein Monochromatfilter eine in einem Temperiertrog befindliche Küvette und wird dann reflexionslos in einem hornartigen Aufsatz absorbiert.

Als Lichtquelle wird eine Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 200 von Osram verwendet. Die zum Betrieb dieser Lampe benutzte Gleichspannung von 220 V wird durch eine Eisenwasserstofflampe stabilisiert.

Die zu messende Lösung ist in einer Meßküvette von quadratischem Querschnitt enthalten. Die Anordnung der Küvette auf einem um 180° drehbaren Gestell ermöglicht es, wahlweise entweder die Küvette mit der zu messenden Lösung oder zu Vergleichszwecken eine zweite mit Toluol gefüllte Küvette in den Strahlengang zu bringen.

Die von der Lösung ausgehende Streustrahlung gelangt nach Durchgang durch ein Interferenzfilter auf die Photokathode eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV). Die benötigte, gut stabilisierte Gleichspannung von 50–100 V/Stufe wird von einem modifizierten Netzgerät der Firma Maurer geliefert. Der von den Streustrahlen ausgelöste Photostrom wird schließlich nach Verstärkung durch den SEV mittels eines Mikroampèremeters gemessen.

Der Apparat gestattet es, die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung bei verschiedenen Wellenlängen zu bestimmen. Im vorliegenden Falle wurde jedoch nur die unter 90° gestreute Strahlung gemessen. Die Messung wurde bei einer Wellenlänge von 4358 Å durchgeführt.

Die direkt gemessenen relativen Streuwerte der Lösungen wurden stets auf das Streuvermögen einer Standardsubstanz bezogen. Als Standardsubstanz wählten wir das Toluol, dessen Streuvermögen sich nach Kunst (3) aus dem Streuvermögen von Benzol durch Multiplikation mit dem Faktor 1,1 ergibt. Für Benzol geben Outer, Carr und Zimm (4) den Wert von $48{,}4 \cdot 10^{-6}$ an, so daß man für das Toluol zu einem Streuvermögen von $53{,}3 \cdot 10^{-6}$ bei einer Wellenlänge von 4358 Å gelangt. Durch weitere Arbeiten ist der von Outer, Carr und Zimm für das Streuvermögen von Benzol angegebene Wert neuerdings bestätigt worden (5, 6). Ein um etwa 40% niedrigerer Wert wurde von Peyrot (7) angegeben. Unsere Messungen an Rohrzucker und an Megaphenlösungen, über die Abschnitt D 3 berichtet, ergeben jedoch nur bei Verwendung des von Outer, Carr und Zimm ermittelten Streuwertes eine gute Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden ermittelten Molekulargewichten. Für das Molekulargewicht des Rohrzuckers (theoretisch 342) wurden durch Lichtstreuungsversuche die Werte 328 und 333 gefun-

den. Auch unsere Messungen bestätigen somit für das Streuvermögen von Benzol den größeren Wert.

Das als Standard verwendete Toluol wurde durch wiederholte Destillation gereinigt. Der Reinheitsgrad wurde durch Messung der Lichtstreuung im Vergleich zur Streustrahlung eines Glaskörpers kontrolliert.

Zur Erzielung genauer und reproduzierbarer Lichtstreuungsmessungen müssen die zu untersuchenden Lösungen optisch rein sein. Zur Reinigung der Lösungen und des Lösungsmittels wurden diese mehrmals durch eine Glasfritte G 4 filtriert. Das zum Ansetzen der Lösungen verwendete Lösungsmittel wurde erst dann benutzt, wenn der auf Toluol bezogene relative Streuwert zwischen 0,09 und 0,15 liegt. Da der Streuwert des Lösungsmittels von dem der Lösung abgezogen wird und nicht in die Rechnung eingeht, so wurden geringe Schwankungen in Kauf genommen.

Bei der praktischen Durchführung einer Meßreihe wurde unter Verwendung von optisch reinem Wasser zunächst eine etwa 6%ige Stammlösung angesetzt, die durch mehrmaliges Filtrieren durch eine Glasfritte G 4 vom Staub befreit wurde. Aus diesen Stammlösungen wurden die verdünnteren Lösungen durch Zugabe von bestimmten Mengen einer 0,5- bis 1%igen Lösung bzw. von reinem Lösungsmittel zu der in der Meßküvette befindlichen Stammlösung hergestellt. Zum Mischen der Lösung wurde ein magnetischer Rührer verwendet.

Die für die Berechnung der Molekulargewichte aus den Lichtstreuungsdaten benötigten dn/dc-Werte wurden aus der Konzentrationsabhängigkeit der Brechwerte mittels eines Eintauchrefraktometers (Zeiss) bestimmt.

Weitere Einzelheiten der Versuchsmethodik und der Berechnung sind den Arbeiten von Hengstenberg (8) und Hengstenberg und Schuch (9) zu entnehmen.

5. *Fluoreszenz*

Für die Messung der Fluoreszenz wurde das vorstehend beschriebene Lichtstreuungsgerät der BASF benutzt. Für die Durchführung der Messungen wurde im primären Strahlengang ein UV-Filter eingeschaltet, das nur Licht der Wellenlänge 300 bis 400 mμ durchließ, während der Sekundärstrahl ohne Zwischenschaltung eines Filters unmittelbar auf die Photokathode gelangte. Für die Fluoreszenz der Lösung wurden, ebenso wie für die Lichtstreuung, relative Werte erhalten, die auf die Fluoreszenz eines Glaskörpers als Standard bezogen wurden.

6. *Leitfähigkeit*

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösungen wurde die Universalmeßbrücke Philoscop GM 4140 der Firma Philips verwendet in Verbindung mit dem Niederfrequenzoszillator MB 2023. Dieser Oszillator liefert eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 1000 Hz.

7. *Oberflächenspannung*

Oberflächenspannungsmessungen wurden mit dem Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy durchgeführt. Es wurde das neue verbesserte Modell nach Seelich von der Firma Krüss, Hamburg, verwendet.

D. Versuchsergebnisse

a) Bestimmung der Teilchengröße und Teilchenform

1. *Sedimentation und Diffusion*

Die geringen Werte der Gefrierpunktserniedrigung, die Ph. D. in wäßriger Lösung hervorrufen, legen die Vermutung nahe, daß diese Stoffe in Wasser kolloid gelöst sind. Der eindeutige Beweis dafür kann zunächst für das Megaphen durch das Verhalten in der Ultrazentrifuge erbracht werden. Zentrifugiert man eine wäßrige, NaCl-haltige Megaphenlösung, so erhält man bei Anwendung der Philpot-Svensson-Methode einen einheitlichen, annähernd symmetrischen und langsam wandernden Gipfel (vgl. Abb. 1).

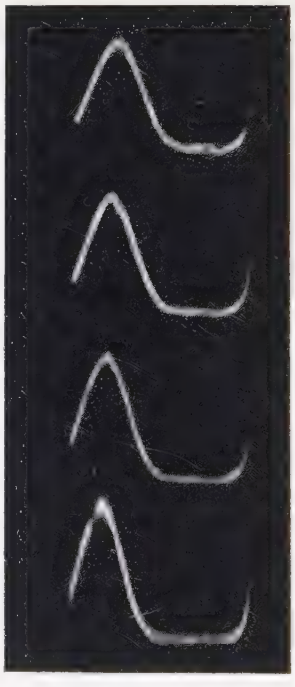


Abb. 1. Ultrazentrifugenaufnahme einer 1,5%igen Megaphenlösung in 1,5 % NaCl.
U/min = 50 000. — Zeitlicher Abstand der Aufnahmen 15 min

Die Substanz kann also nicht molekulardispers in der Lösung zerteilt sein, sondern muß sich zu größeren Aggregaten, den Mizellen, assoziiert haben. Für die Sedimentationskonstante der Mizellen errechnet sich für die 1,5%ige Megaphenlösung in 1,5 % NaCl ein Wert von 2,44 S.

Eine Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten konnte bei Megaphen in dem bei Ultrazentrifugenversuchen gut zugänglichen Konzentrations-

biet innerhalb der Fehlergrenze der Methode nicht beobachtet werden, so daß daraus auf eine Konstanz der Teilchengröße im mindesten in dem untersuchten kleinen Konzentrationsbereich von 0,4 bis 1,5 % geschlossen werden kann (vgl. Tab. 2).

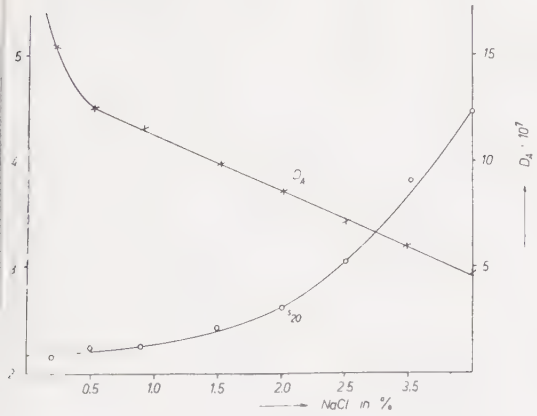
Tabelle 2

limentationskonstanten der Megaphenmizellen in 0,9%iger NaCl-Lösung

gaphenkonzentration in %	0,4	0,7	1,0	1,5	Durchschnitt
limentationskonstante s_{20} in Svedberg (S)	2,24	2,28	2,23	2,25	2,25

Die Konstanz der Teilchengröße gilt lerdings nur für Lösungen, deren Konntration einen kritischen Wert überhritten hat. In verdünnten Lösungen, ren Konzentration kleiner als die krische Konzentration ist, wird überhaupt ine Sedimentation der Substanz beobhtet (z. B. 0,5 % Megaphen in Wasser). einer solchen Lösung liegt der Stoff cht in Form von Mizellen vor, sondern uß in Einzelionen dissoziiert sein.

Voraussetzung für die Konstanz der Teilengröße oberhalb der kritischen Konzenation ist der gleichbleibende NaCl-Gehalt r Lösung. Wird dieser verändert, so verdern sich dabei auch die Sedimentationsonstanten und die Teilchengröße der Millen. In Tab. 3 ist die Salzabhängigkeit r Sedimentationskonstanten für das Meaphen zusammengestellt und in Abb. 2 aphisch dargestellt. Bei sämtlichen Ultrantrifugenversuchen betrug die mittlere rsuchstemperatur 23° C.



b. 2. Abhängigkeit der Sedimentationskonstanten d der Diffusionskonstanten in 1,5%iger Megaphenlösung vom NaCl-Gehalt

Tabelle 3

Abhängigkeit der Sedimentationskonstante $s_{20} \cdot 10^{13}$ in 1,5%iger Megaphenlösung vom NaCl-Gehalt

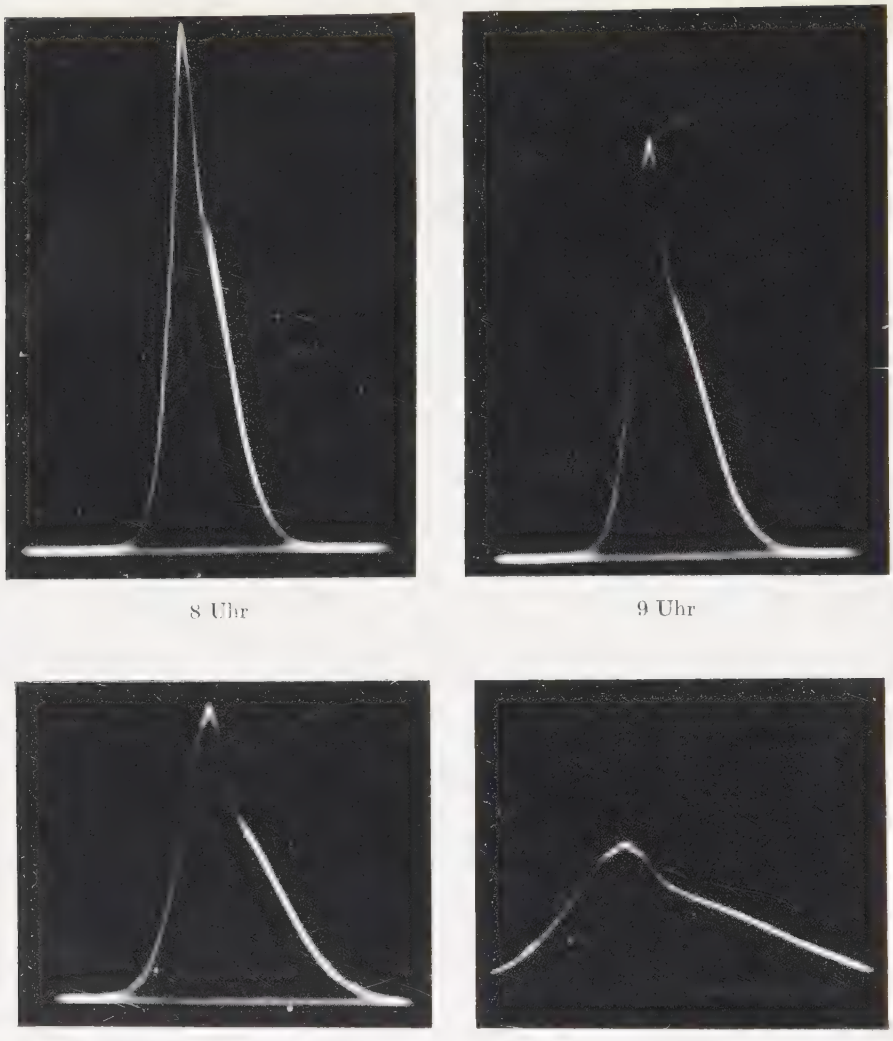
NaCl-Gehalt in %	0	0,2	0,5	0,9	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
s_{20} in Svedberg	—	(2,16)	2,24	2,25	2,44	2,61	3,05	3,82	4,50

Eine Steigerung des NaCl-Gehaltes über 3,5 % ist bei normaler Temperatur nicht möglich, da in Megaphenlösungen, die mehr als 3,5 % NaCl enthalten, das Megaphen ausfällt.

Bei Verringerung des Salzgehaltes und in NaCl-freien Lösungen treten bei der Sedimentation der Mizellen gewisse Komplikationen auf, die durch die Ladung des Kolloidelektrolyten bedingt sind. Die Sedimentation der kolloiden Kationen wird infolge der elektrostatischen Anziehung verzögert, welche die nicht sedimentierenden leichteren Chlorionen im äußersten Teil der Ionenatmosphäre auf die kolloiden Ionen ausüben. Dieser Effekt bewirkt, daß sich beim Ultrazentrifugenversuch in einer 1,5%igen wäßrigen Megaphenlösung kein exakt definierter Gipfelpunkt mehr ausbildet und daß sich die entstehende Glockenkurve von der Flüssigkeitsoberfläche bei längerer Versuchszeit nicht mehr zu lösen vermag. Gleichzeitig nimmt der sedimentierende Anteil stark ab. Aus diesem Grunde sind Sedimentationskonstanten aus Ultrazentrifugenversuchen in NaCl-freier Lösung überhaupt nicht berechenbar und in NaCl-armer Lösung (0,2 % NaCl) mit einem erheblichen Fehler behaftet. Erst bei einem NaCl-Gehalt, der zur Unterdrückung der bei der Sedimentation entstehenden Potentialdifferenz ausreicht, erfolgt die Sedimentation der Mizellen mit annähernd normaler Geschwindigkeit.

In ähnlicher Weise macht sich der störende Einfluß der Ladungseffekte bei Diffusionsversuchen bemerkbar. Eine Schar von Diffusionskurven, wie sie bei der Diffusion einer 1,5 %igen Megaphenlösung in Wasser erhalten wurde, ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Dieser Kurventyp ist auch charakteristisch für das Diffusionsverhalten von Megaphen in NaCl-haltigen Lösungen. Bei allen Diffusionskurven fällt die unsymmetrische Kurvenform auf. Alle Diffusionskurven weisen ferner einen Knickpunkt auf, in dem eine besonders große Änderung des Kurvenverlaufes stattfindet. Dieser Knickpunkt verändert mit fortschreitender Zeit seine Stellung, doch bleibt die Konzentration, die diesem Knickpunkt entspricht, stets die gleiche. Einen anschaulichen Beweis dafür gibt die Umrechnung der Diffusionskurven nach dem von Lamm (10) angegebenen Verfahren auf Normalkoordinaten. Man erhält dann eine Punkteschar, die eine einzige ausgeglichene Kurve festlegt. Diese auf Normalkoordinaten



8 Uhr 9 Uhr

12 Uhr 16 Uhr

Abb. 3. Philpot-Svensson-Aufnahmen der Diffusion einer 1,5%igen wäßrigen Megaphenlösung

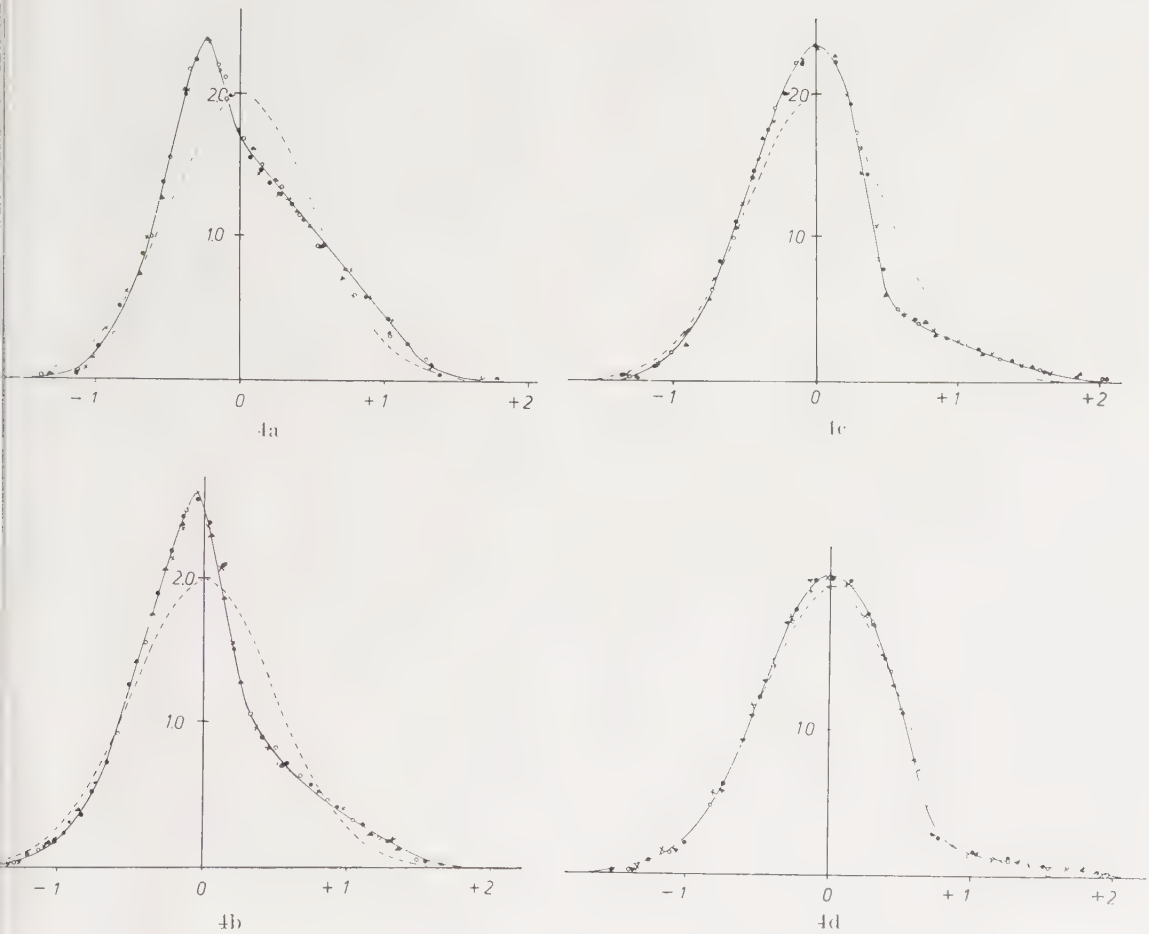
transformierte Kurve ist unabhängig von der Versuchszeit.

Ein Vergleich der auf Normalkoordinaten umgerechneten Diffusionskurven mit der Normalkurve (Gaußsche Fehlerverteilungskurve), die für die ideale Diffusion einer einheitlichen Substanz gilt, zeigt, daß beide Kurven stark voneinander abweichen. Aus der unsymmetrischen Form der Diffusionskurve kann geschlossen werden, daß die Diffusionskonstanten von der Konzentration abhängig sind. Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten kann nach der folgenden Gleichung von Boltzmann berechnet werden, in der c die Konzentration der Lösung, x den Diffusionsweg in der Zelle und t die Diffusionszeit bedeuten:

$$D = -\frac{1}{2t}\frac{dx}{dc}\int_{-\infty}^{x}\frac{dc}{dx}x\,dx \qquad [1]$$

Die nach der Boltzmannschen Formel erhaltenen Werte sind in der Abb. 5 graphisch dargestellt.

Da die Anwendung der Boltzmannschen Formel eine hohe experimentelle Genauigkeit voraussetzt und bereits kleine Meßfehler und geringfügige Störungen des Diffusionsverlaufes bei der Berechnung ungenaue Ergebnisse liefern, so sind besonders die den sehr kleinen Konzentrationsgradienten entsprechenden Diffusionskonstanten (0—0,05 %; 1,45—1,50% Megaphen) mit einem erheblichen Fehler behaftet. Sie wurden daher bei der Zeichnung weggelassen.



bb. 4. Diffusionskurven von 1,5%igen Megaphenlösungen mit unterschiedlichem NaCl-Gehalt in Normalkoordinaten, verglichen mit der idealen Normalkurve (gestrichelt gezeichnet)

Abb.	NaCl-Gehalt in %	Diffusionszeit in Stunden	Zeichen
4a	0	3	△
4b	0,2	4	
4c	0,5	5	•
4d	1,5	6	×

Die Abb. 5 zeigt, daß die Diffusionskonanten in Megaphenlösungen außer vom alzgehalt sehr stark von der Megaphenonzentration abhängig sind. Bei allen Difusionsversuchen ist bei hohen Konzentraonen die Diffusionskonstante klein, um ei Konzentrationsverminderung bei einer ritischen Konzentration fast sprunghaft if einen großen Wert anzusteigen. Da die iffusionskonstanten bei hinreichendem alzgehalt der Lösung ein Maß für die Teilengröße des Megaphens darstellen, so chließen wir aus der sprunghaften Ändeng der Diffusionskonstanten auf eine entrechende Änderung der Teilchengröße.

Die Änderung der Teilchengröße kann urch die mit dem Diffusionsvorgang verbundene Konzentrationsänderung erklärt werden. Bei der Diffusion wandern die bei hoher Konzentration vorhandenen Mizellen in reines oder NaCl-haltiges Wasser. Dadurch tritt eine Verdünnung der Lösung ein. Wenn diese Verdünnung bzw. die entsprechende Konzentration einen bestimmten kritischen Wert erreicht, zerfallen die Mizellen in kleinere Bruchstücke, die dann mit wesentlich größererDiffusionsgeschwindigkeit weiterwandern. Der in den Diffusionskurven zu beobachtende Knickpunkt im Kurvenverlauf wird also durch die Änderung der Diffusionskonstanten bei der kritischen Konzentration bedingt und durch den Zerfall der Mizellen in Einzelionen verursacht.

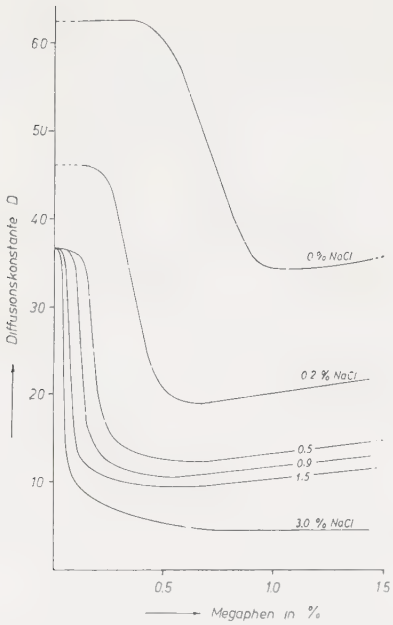


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der nach Boltzmann berechneten Diffusionskonstanten von 1,5%igen Megaphenlösungen mit unterschiedlichem NaCl-Gehalt

Umgekehrt ist es aus der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten möglich, die kritische Konzentration zu berechnen. Definiert man als kritische Konzentration der Mizellbildung diejenige Konzentration, bei der die Diffusionskonstanten merklich abzufallen beginnen und bei der der Übergang der Diffusionskonstanten vom maximalen zum minimalen Wert zu 10 % erfolgt ist, so ergeben sich aus der Abb. 5 die Werte der Tab. 4.

Tabelle 4

Kritische Konzentration c_k von Megaphenlösungen, berechnet aus Diffusionsmessungen

NaCl-Gehalt der Lösung in %	0	0,2	0,5	0,9	1,5	3,0
c_k in g/l	5,10	2,55	1,45	0,90	0,50	0,35

Die graphische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten (Abb. 5) gibt Kurven, die unterhalb der kritischen Konzentration einen annähernd waagerechten Verlauf besitzen und oberhalb der kritischen Konzentration annähernd waagerecht auslaufen. Daraus kann geschlossen werden, daß oberhalb und unterhalb der kritischen Konzentration, auch bei Änderung der Konzentration, die Teilchengröße einen konstanten Wert besitzt.

Der oberhalb der kritischen Konzentration beobachtete geringfügige Anstieg der Diffusionskonstanten mit steigender Konzentration besitzt unseres Erachtens keine physikalische Bedeutung, da er im Widerspruch steht zu der oberhalb der kritischen Konzentration aus den Sedimentationsversuchen (Tab. 2) und Diffusionsversuchen (Tab. 5) geschlossenen Konstanz der Teilchengröße.

In ähnlicher Weise kann beim Atosil aus der oberhalb der kritischen Konzentration beobachteten Konstanz der Diffusionskonstanten auf die Konstanz der Teilchengröße geschlossen werden. Um den Konzentrationsgradienten auch bei höheren Konzentrationen nach der Methode von Philpot-Svensson erfassen zu können, wurde bei diesen Versuchen meist eine Differentialmethode angewendet. Dabei wurde eine konzentrierte Atosillösung mit einer verdünnten Atosillösung überschichtet. Der Konzentrationsunterschied zwischen beiden Lösungen betrug stets 1 %.

Tabelle 5

Diffusionskonstante D_A von Atosil in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 20 C

Atosillösung in % obere Lösung	untere Lösung	Diffusionskonstante D_A in cm²/sec
0	0,5	47,3
0	1,0	39,8
0,25	1,25	23,7
0,50	1,50	17,7
1,0	2,0	16,4
2,0	3,0	16,4
3,0	4,0	16,2
4,0	5,0	17,0
5,0	6,0	16,3

Die in der Tab. 5 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß die Diffusionskonstante und damit auch die Teilchengröße bei NaCl-haltigen Atosillösungen im Bereich von 2 bis 6 % praktisch konstant ist. Wird die Konzentration der Lösung jedoch auf 1 % erniedrigt, so steigt die Diffusionskonstante auf einen mehr als doppelt so großen Wert an. In diesem Konzentrationsgebiet muß also auch eine wesentliche Änderung der Teilchengröße erfolgen. Die bei diesem Versuch erhaltenen Diffusionskurven sind unsymmetrisch. Daraus kann man wie beim Megaphen auf eine Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten schließen.

Ist dagegen der Gehalt des Stoffes in der Lösung kleiner als die kritische Konzentration, so werden, wie z. B. in 0,5 %iger

osillösung, symmetrische Diffusionskurn erhalten, die auf einen idealen Diffuonsverlauf hinweisen.

In ähnlicher Weise wurden beim Megaen in Lösungen, deren Gehalt kleiner als e kritische Konzentration ist, völlig symetrische Kurven erhalten. Für die Diffsionskonstante D_A wurde z. B. in einer 5%igen Megaphenlösung in Wasser ein ert von 66,4 gefunden, während in einer 25%igen Megaphenlösung in 0,2 % Na Cl e Diffusionskonstante $D_A = 43{,}8$ betrug.

Ein unmittelbarer Rückschluß von den messenen Diffusionskonstanten auf die ilchengröße ist allerdings nur in Lösunn mit ausreichendem Salzgehalt zulässig. NaCl-freien Lösungen treten Komplikaonen durch Ladungseffekte ein.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von kolden Ionen wird nämlich in einem elekolytfreien Lösungsmittel durch die Difsionsgeschwindigkeit der Gegenionen mitstimmt. Während bei der Sedimentation n Kolloidelektrolyten die Sedimentation r kolloiden Teilchen durch die geringe gensedimentation der Gegenionen vergert wird, wird bei der Diffusion umgehrt die Diffusionsgeschwindigkeit der lloiden Teilchen durch die große Eigenffusion der Gegenionen stark erhöht. Aus esem Grunde können aus den in NaCleien Lösungen ermittelten Diffusionskonanten keine Rückschlüsse auf die ihnen tsprechende Teilchengröße der Mizellen zogen werden. Aus der auf Zusatz von aCl eintretenden großen Abnahme der iffusionskonstanten der Mizellen, die nach bb. 5 in Wasser 34,2 beträgt, in 0,2 %iger aCl-Lösung den Wert 19,0 besitzt und in 5%iger NaCl-Lösung auf 12,3 zurückht, kann daher nicht auf eine entsprenende Zunahme der Teilchengröße gehlossen werden.

Ähnliche Überlegungen gelten für die ilchengröße, die sich unterhalb der krischen Konzentration ausbildet. In Megaenlösungen, in denen der NaCl-Gehalt 5 % oder größer ist, nähern sich die Difsionskonstanten etwa dem Wert 36,8. Bei erabsetzung des NaCl-Gehaltes auf 0,2 % eigt dieser Wert auf 46,3 und nimmt in aCl-freier Lösung den Wert 62,5 an. Da e Diffusion der Kationen in elektrolyteien Lösungen von der der Anionen mitstimmt wird, so kann aus der Heraufzung der Diffusionsgeschwindigkeit nicht it Sicherheit auf eine Veränderung der ilchengröße geschlossen werden.

Wir möchten daher annehmen, daß unterhalb der kritischen Konzentration in allen Megaphenlösungen unabhängig vom NaCl-Gehalt gleichgroße Teilchen vorliegen. Aus der Größe der Diffusionskonstante kann man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit schließen, daß in verdünnter Lösung Einzelionen vorhanden sind.

Zur Berechnung eines Durchschnittswertes der Diffusionskonstanten eignet sich bei unsymmetrischen Kurven vor allem die Momentenmethode von Gralén, bei der man einen Gewichtsmittelwert D_m der Diffusionskonstanten erhält. Dagegen besitzt die nach der Flächenmethode berechnete Diffusionskonstante D_A zunächst keine unmittelbare physikalische Bedeutung. In der folgenden Tab. 6 sind die D_m- und D_A-Werte zusammen mit den aus der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion berechneten kleinsten und größten Diffusionskonstanten für die verschiedenen NaCl-Konzentrationen zusammengestellt.

Tabelle 6

Abhängigkeit der Diffusionskonstanten $D \cdot 10^7$ in cm²/sec vom NaCl-Gehalt in 1,5%iger Megaphenlösung bei 20 °C

NaCl-Konzentration in %	D_m	D_A	D_{min}	D_{max}	D_m/D_A
0	42,4	31,3	34,2	62,5	1,36
0,2	25,0	15,4	19,0	46,3	1,62
0,5	15,0	12,5	12,3	36,8	1,20
0,9	12,5	11,55	10,5	36,8	1,08
1,5	10,3	9,85	9,4	36,8	1,05
2,0	—	8,54	—	—	—
2,5	—	7,02	—	—	—
3,0	6,11	5,93	4,5	36,8	1,03
3,5	—	4,75			

Der in der letzten Spalte der Tab. 6 aufgeführte Quotient aus D_m und D_A stellt ein Maß für die Polydispersität der in der Lösung vorhandenen Teilchen dar. Er weicht in NaCl-armen und in elektrolytfreien Lösungen stark von 1 ab. In diesen Lösungen, bei denen die kritische Konzentration einen hohen Wert besitzt, liegt neben den Mizellen ein erheblicher Bruchteil des Stoffes in nicht assoziierter Form vor. Mit steigendem NaCl-Gehalt nähert sich D_m/D_A dem Wert 1; ein Zeichen dafür, daß die Lösungen vorwiegend gleichgroße Mizellen enthalten.

Die Bestimmung der wahren Diffusionskonstanten der Mizellen, wie sie für die Molekulargewichtsbestimmung nach der Svedbergschen Formel benötigt werden, stößt auf gewisse Schwierigkeiten. Die aus

den Diffusionskurven berechneten konzentrationsabhängigen Diffusionskonstanten weisen oberhalb der kritischen Konzentration einen leichten Anstieg auf, der im Widerspruch zu den in der Tab. 5 aufgeführten Diffusionsversuchen steht und dem unseres Erachtens daher keine physikalische Bedeutung zukommt. Da ferner bei der Berechnung der konzentrationsabhängigen D-Werte und vor allem der D_{min}-Werte aus den Diffusionskurven erhebliche Fehlermöglichkeiten bestehen, so sind die wahren Diffusionskonstanten der Mizellen aus der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion nur ungenau bestimmbar.

Ein Vergleich der D_{min}-Werte mit den D_A-Werten zeigt, daß beide Werte annähernd übereinstimmen. Bei sehr kleinen kritischen Konzentrationen müssen die D_{min}-Werte mit den D_A-Werten identisch werden. Aber auch in Lösungen, in denen die kritische Konzentration $^1/_{10}$ der Gesamtkonzentration erreicht, erhält man Diffusionskurven, die nur wenig von einer idealen Gaußschen Kurve abweichen. Die nach der Flächenmethode sehr exakt bestimmbaren Diffusionskonstanten D_1 ergeben dann noch immer mit hinreichender Genauigkeit die Diffusionskonstanten der Mizellen. Diese wurden daher für die Berechnung der Teilchengewichte zugrundegelegt.

Das Teilchengewicht läßt sich aus den Ergebnissen der Ultrazentrifugen- und Diffusionsversuche unter Berücksichtigung des partiellen spezifischen Volumens der Substanz, für das nach der Pyknometermethode bei 20 °C ein Wert von $\bar{V} = 0{,}726$ gefunden wurde, nach der Svedbergschen Formel berechnen (Tab. 7).

Tabelle 7

Teilchengewicht von Megaphenmizellen, berechnet aus den Sedimentations- und Diffusionskonstanten

NaCl-Gehalt in %	s_{20} in Svedberg	D_A in cm²/sec	Teilchengewicht M	f/f_0
0,2	(2,16)	15,4	~ 12 400	—
0,5	2,24	12,5	15 900	1,04
0,9	2,25	11,55	17 200	1,09
1,5	2,44	9,85	21 900	1,18
2,0	2,61	8,54	27 100	1,28
2,5	3,05	7,02	38 400	1,38
3,0	3,82	5,93	57 000	1,43
3,5	4,50	4,75	83 800	1,56

Die Berechnung von Teilchengewichten aus Diffusions- und Sedimentationsversuchen ist in elektrolytfreier Lösung wegen des störenden Ladungseinflusses nicht möglich.

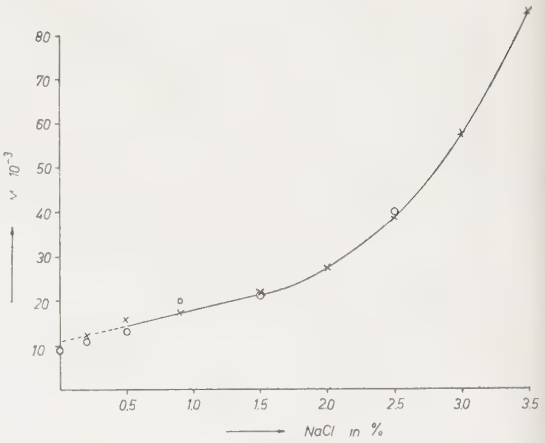


Abb. 6. Abhängigkeit des Teilchengewichtes des Megaphens vom NaCl-Gehalt
· aus Sedimentations- und Diffusionsversuchen
○ aus Lichtstreuungsversuchen

Die Abb. 6 zeigt, daß das Teilchengewicht der Megaphenmizellen anfangs linear mit dem NaCl-Gehalt der Lösung ansteigt. Steigt der NaCl-Gehalt jedoch über 1,5 %, so besteht zwischen beiden Größen keine lineare Beziehung mehr. Die Gerade geht dann in eine Parabel über.

In Abb. 7 sind schließlich die Logarithmen der Sedimentations- und Diffusionskonstanten in Abhängigkeit von den Logarithmen der Teilchengewichte aufgetragen.

Es ergeben sich zwei gerade Linien, die folgenden Gleichungen genügen:

$$s_{20} = 2{,}0 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0{,}48} \qquad [2]$$

$$D_A = 1{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0{,}50} \qquad [3]$$

Die Gültigkeit dieser Gleichungen ist experimentell für die Teilchengrößen von 20 000 bis 100 000 gesichert.

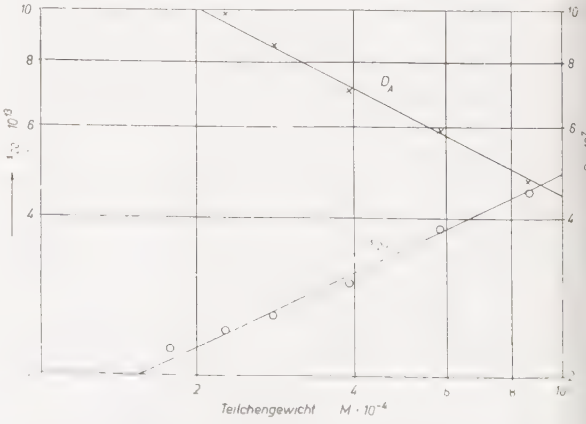


Abb. 7. Abhängigkeit des Teilchengewichtes des Megaphens von der Sedimentationskonstante und von der Diffusionskonstante

Aus der Größe der in beiden Gleichungen
ftretenden Exponenten kann man schlie-
n, daß die Mizellen keine Kugelform be-
zen. Für kugelförmige Teilchen müßten
e Exponenten des Teilchengewichtes in
eichung [2] den Wert 2/3 und in Glei-
ung [3] den Wert 1/3 besitzen.
Die Abweichung der Mizellform von der
ugelform kann ferner aus dem Reibungs-
rhältnis f/f_o gefolgert werden, das aus
dimentations- und Diffusionsversuchen
rechnet werden kann und in der letzten
alte der Tab. 7 mit aufgeführt worden
. Für kugelförmige Teilchen muß $f/f_o = 1$
n. Wie die Tab. 7 zeigt, besitzt der Quo-
nt f/f_o bei allen Versuchen einen stark
n 1 abweichenden Wert. Auch daraus
nn man folgern, daß die Mizellen einen
ymmetrischen Bau besitzen. Mit stei-
ndem Teilchengewicht nimmt der Dis-
mmetriefaktor f/f_o und damit der Grad
r Unsymmetrie weiter zu.
Die Versuchsergebnisse gestatten vor-
ufig darüber hinaus keine weiteren Rück-
lüsse auf Einzelheiten der Mizellform.
ir möchten annehmen, daß die von den
eigliedrigen heterocyclischen Ringsy-
emen ausgehenden van der Waalsschen
äfte, verbunden mit einer fehlenden Hy-
atation, dazu führen, daß sich die Flächen
r heterocyclischen Ringsysteme scheiben-
rmig aufeinanderlagern, so daß stäbchen-
rmige Mizellen entstehen. Die Teilchen-
öße dieser Mizellen kann durch Anlage-
ng weiterer Moleküle bis zu einem von
n Versuchsbedingungen bestimmten
öchstwert beliebig große Werte annehe-
en.
Für das Teilchengewicht des Präparates I
rde in analoger Weise wie beim Mega-
en in 1,5%iger NaCl-Lösung ein Wert
n 13 940 gefunden. Dieser errechnet sich
s der Sedimentationskonstante $s_{20} =$
9 S, der Diffusionskonstante $D_A = 9{,}73$
$\cdot 10^{-7}$ cm²/sec und dem vom Megaphen
ernommenen partiellen spezifischen Vo-
nen von 0,726.
Die Methode der Teilchengewichtsbe-
mmung durch Ultrazentrifugierung ver-
gt bei den 0,9% NaCl-haltigen Lösungen
n Latibon, Atosil und Padisal. Am Ver-
lf des Konzentrationsgradienten in der
trazentrifugenzelle, wie er durch die
ilpot-Svensson-Aufnahme erfaßt
rd, läßt sich zwar feststellen, daß im
erteil der Ultrazentrifugenzelle eine
erkliche Konzentrationsverminderung mit
r Zeit eintritt. Diese Konzentrationsände-
derung ist allerdings nicht so stark, daß sich eine von der Flüssigkeitsoberfläche abhebende sedimentierende Komponente ausbilden kann. Bei dem in der Ultrazentrifuge herrschenden Schwerefeld kann daher infolge der zu geringen Teilchengröße eine Sedimentation der Mizellen mit meßbarer Geschwindigkeit nicht mehr beobachtet werden. Genaue Werte für die Teilchengewichte von anderen Ph. D. lassen sich daher durch Ultrazentrifugenversuche nicht bestimmen. (Neuerdings gestatten die von Kegeles (11) und von Meyerhoff (12) konstruierten Ultrazentrifugenzellen den Molekulargewichtsbereich der Geschwindigkeits-Ultrazentrifuge bis zu einem Molekulargewicht unter 1 000 zu erweitern.)

Da die zu erwartenden Teilchengewichte in das Gebiet von 1 000 bis 10 000 fallen, so ergeben auch die anderen bekannten Verfahren der Teilchengewichtsbestimmung nur ungenaue Werte. Dagegen vermag man mit dem in neuerer Zeit entwickelten Verfahren der Lichtstreuung auch in diesem Falle noch exakte Werte zu ermitteln (vgl. Abschn. D 3).

2. Viskosität

Die unsymmetrische Mizellform, auf die aus Sedimentations- und Diffusionsversuchen geschlossen werden kann, wird durch Viskositätsmessungen bestätigt. Berechnet man aus den im Ostwald-Viskosimeter durchgeführten Viskositätsmessungen die reduzierte spezifische Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration, so ergeben sich bei einem NaCl-Gehalt der Lösung von 0,9 bzw. 2,5 % die Viskositätsgeraden der Abb. 8.

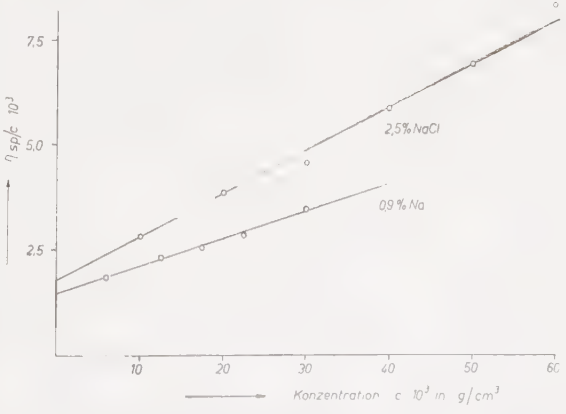


Abb. 8. Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität von Megaphenlösungen für verschiedenen NaCl-Gehalt der Lösung (Versuchstemperatur 25 °)

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate liefert die Viskositätszahlen $Z\eta = 0{,}0146$ [l/g] für die 0,9 % NaCl-haltige Lösung bzw. $Z\eta = 0{,}0175$ [l/g] für die 2,5 % NaCl-haltige Lösung. Würden die Mizellen kugelförmige Gestalt haben, so wäre zu erwarten, daß die Viskositätszahl unabhängig vom NaCl-Gehalt der Lösung wäre. Da ein deutlicher Anstieg der Viskositätszahl mit steigendem NaCl-Gehalt der Lösung zu beobachten ist, so schließen wir daraus ebenfalls auf eine unsymmetrische Mizellform.

3. *Lichtstreuung*

a) Theoretisches: Als neuere Methode der Molekulargewichtsbestimmung ist im letzten Jahrzehnt vor allem von amerikanischen Forschern die Messung der Lichtstreuung benutzt worden. Die Methode beruht auf der Erscheinung, daß ein gewisser Bruchteil des in eine Lösung einfallenden Lichtes nach allen Seiten zerstreut wird. Die in einer Lösung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel auftretende zusätzliche Lichtstreuung wird durch spontane Dichte- bzw. Konzentrationsschwankungen des gelösten Stoffes hervorgerufen. Die Messung der Lichtstreuung bietet daher eine Möglichkeit, die in einem bestimmten Volumen einer Lösung vorhandene Zahl der Teilchen zu bestimmen und ihr Molekulargewicht bzw. Teilchengewicht zu berechnen.

Zur Molekulargewichtsbestimmung auf Grund von Lichtstreuungsmessungen in Lösungen von Kolloidelektrolyten sind von Debye (13), Mysels (14) und Hutchinson (15) verschiedene Gleichungen angegeben worden, die für einen Streuwinkel von 90° und unpolarisierte Primärstrahlung folgendermaßen formuliert werden können:

$$\text{Debye } K\frac{c}{i} = \frac{1}{M}(1 + ac + \ldots) \qquad [4]$$

$$\text{Mysels } K\frac{c}{i} = \frac{1}{M}[1 + p \cdot f(x, M, p, c)] \qquad [5]$$

$$\text{Hutchinson } K\frac{c M_2}{i} = \left[\frac{1}{n} + (1 - r)\right] \cdot (1 + a c) \qquad [6]$$

Die Größe der Stoffkonstanten K hängt von der Wellenlänge des Primärlichtes und vom Konzentrationsgradienten des Brechungsindex folgendermaßen ab:

$$K = \frac{2\pi^2 n_o^2}{N_L \lambda_o^4} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \qquad [7]$$

Die in den Gleichungen benutzten Formelzeichen haben folgende Bedeutung:

n_o = Brechungsindex des Lösungsmittels,
$\frac{\partial n}{\partial c}$ = Brechungsinkrement des Kolloidelektrolyten im Lösungsmittel [cm³ g⁻¹],
λ_o = Wellenlänge des Primärlichtes im Vakuum [cm],
N_L = Loschmidtsche Zahl [mol⁻¹],
$i = \frac{J}{J_o}$ Intensitätsverhältnis von Streustrahlung der Lösung (abzüglich der Streustrahlung des Lösungsmittels) zur Primärstrahlung, das mit Hilfe eines Standards auf 1 cm³ Streuvolumen und 1 cm Abstand vom Streuzentrum bezogen wird. Dimension: cm⁻¹,
c = Konzentration des Kolloidelektrolyten in g/cm³,
x = Konzentration an kleinen Ionen, die die gleiche Ladung besitzen wie die Mizellen,
p = Ladung der Mizellen,
r = Verhältnis von Gegenionen zu den Kolloidelektrolytionen in einer Mizelle,
M = Teilchengewicht der Mizelle,
M_2 = Molekulargewicht des nichtaggregierten Stoffes,
n = Aggregationsgrad (Zahl der Teilchen) in der Mizelle,
a = Konstante.

Die drei verschiedenen Gleichungen unterscheiden sich vor allem durch die unterschiedliche Berücksichtigung der elektrischen Ladung der Mizelle. In der von Debye aufgestellten Gleichung [4] wird die elektrische Ladung der Teilchen überhaupt nicht berücksichtigt. Die Mizellen des Kolloidelektrolyten werden bezüglich des Lichtstreuungsvermögens wie ungeladene Teilchen behandelt. Nach dieser Gleichung ist der Grenzwert, den die reziproke spezifische Streuung bei unendlicher Verdünnung annimmt, dem reziproken Teilchengewicht des gelösten Stoffes proportional. Die bei endlicher Verdünnung auftretende Abweichung der reziproken Streuung vom idealen Verhalten wird durch die Steigungskonstante a charakterisiert. Die Größe dieser Konstante hängt außer vom Molekulargewicht von der Wechselwirkung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und den Lösungsmittelmolekülen ab und kennzeichnet die osmotischen Eigenschaften der Lösung.

Bei der Auswertung von Lichtstreuungsmessungen muß bei Kolloidelektrolyten berücksichtigt werden, daß die Lichtstreuung nicht wie bei Polymeren bei $c = 0$ beginnt, sondern erst von der kritischen Konzentration c_k meßbare Werte annimmt. Aus diesem Grunde wird von Debye bei Kolloidelektrolyten nicht $K\frac{c}{i}$, sondern $K\frac{c-c_k}{i}$ als Funktion der Konzentration aufgetragen und der Wert dieser Größe für die kritische Konzentration durch Extrapolation bestimmt.

In der von Mysels angegebenen Glei-
ung [5] wird der Einfluß der Ladung auf
e Lichtstreuung mitberücksichtigt. Nach
eichung [5] ist die Trübung eine Funk-
on vom Molekulargewicht, der Ladung,
r Konzentration der Mizellen und der
nzentration des Salzes. Wenn die Salz-
nzentration in bezug auf die Konzentra-
on des Kolloidelektrolyten klein ist, so
dingt die Ladung der Mizellen eine Ver-
ngerung der Streuung um einen bestimm-
n Faktor. Ist dagegen die Salzkonzen-
ation groß im Vergleich zu der des Kol-
idelektrolyten, so hat die Ladung auf das
ilchengewicht keinen Einfluß mehr, und
e Größe $K\frac{c-c_k}{i}$ wird, wie im Falle der
geladenen Kolloide, gleich $\frac{1}{M}$. Dieser
ll liegt nach Mysels auch vor, wenn die
nzentration an Mizellen beim Erreichen
r kritischen Konzentration sich Null nä-
rt, da selbst in Abwesenheit von zuge-
gten Elektrolyten die Dissoziation der
htaggregierten Moleküle genügend Ionen
fert, um den Ladungseffekt auszuschal-
n.

Nach der von Hutchinson angegebenen
rmel [6] kann man in Übereinstimmung
t Mysels bei großem Elektrolytgehalt
r Lösung das Teilchengewicht aus Licht-
euungsdaten berechnen, da sich in die-
m Falle $r = 1$ nähert und die Mizellen
tuell ungeladen sind. Dagegen liegen bei
einen Elektrolytkonzentrationen und in
ktrolytfreien Lösungen geladene Mizellen
r; r ist dann erheblich kleiner als 1. Die
reuung wird dann um einen nach der
rmel [6] zu berechnenden Betrag ge-
nwächt.

Zur Auswertung von Lichtstreuungs-
ssungen wird von Hutchinson die
röße $K\frac{cM_2}{i}$ gegen c aufgetragen; diese
röße aber nicht wie von Debye und My-
ls auf die kritische Konzentration, son-
rn auf die Konzentration Null extra-
liert. Als Ordinatenabschnitt erhält man
bei den Wert

$$\frac{1}{n} \cdot (1 \quad r).$$

dieser Ausdruck zwei Unbekannte ent-
lt, so läßt sich daraus ein Teilchengewicht
ht berechnen.

Unabhängig von der unterschiedlichen
swertung und Deutung der Meßergeb-
sse müssen für die praktische Durchfüh-
ng der Teilchengewichtsbestimmung in
allen Fällen die Lichtstreuung und die Brechungsindices einer Reihe verschieden konzentrierter Lösungen gemessen werden.

b) Die Messung von $\partial n/\partial c$: Zur Bestimmung von $\partial n/\partial c$ wurde der Brechungsindex von 6 verschieden konzentrierten Lösungen mit dem Eintauchrefraktometer von Zeiss bei 20° C gemessen. Zwischen beiden Größen wurde eine lineare Beziehung gefunden. Für den Konzentrationsgradienten des Brechungsindex und für die Größe der daraus nach Formel [7] zu berechnenden Konstante K ergeben sich die in der Tabelle 8 zusammengestellten Werte.

Tabelle 8

Konzentrationsgradient des Brechungsindex $\partial n/\partial c$ von Phenothiazinderivaten in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 20° C für die Wellenlänge $\lambda = 5893$ Å

Stoff	$\partial n/\partial c$	$K \cdot 10^6$
Megaphen	0,239	0,924
Präparat I	0,248	0,995
Präparat II	0,228	0,839
Atosil	0,257	0,946
Latibon	0,245	0,970
Padisal	0,199	0,642

Die bei 20° und bei einer Wellenlänge von 5893 Å bestimmten $\partial n/\partial c$-Werte wurden auch für die bei anderen Temperaturen und mit Licht der Wellenlänge von 4358 Å durchgeführten Messungen zugrundegelegt, da die notwendigen Korrekturen die Fehlergrenze der Methode nicht überschreiten und daher zu vernachlässigen sind.

c) Konzentrationsabhängigkeit der Lichtstreuung: Mißt man die Lichtstreuung verschieden konzentrierter Megaphenlösungen mit verschiedenem NaCl-Gehalt, so erhält man die in Abb. 9 dargestellten Kurven. Charakteristisch für diese Kurven ist es, daß sie nicht auf den Nullpunkt zulaufen, sondern die Abszisse in einem bestimmten Punkt schneiden. Unterhalb einer bestimmten Konzentration ist also zwischen der Lichtstreuung des Lösungsmittels und der Lösung praktisch kein Unterschied vorhanden. Man kann daraus schließen, daß die Lichtstreuung der Lösung von kolloiden Teilchen (Mizellen) hervorgerufen wird, die erst von einer bestimmten kritischen Konzentration an in der Lösung vorhanden sind. Unterhalb dieser kritischen Konzentration müssen diese Teilchen entweder ganz fehlen

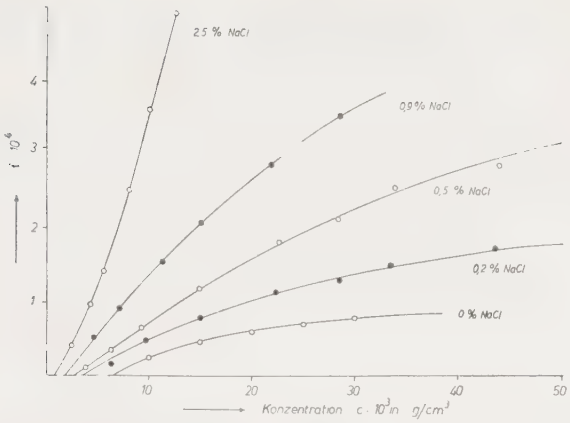


Abb. 9. Konzentrationsabhängigkeit der Lichtstreuung für Megaphenlösungen mit verschiedenem NaCl-Gehalt

oder nur in sehr kleiner Konzentration vorhanden sein.

Die Existenz einer solchen kritischen Konzentration läßt sich theoretisch aus dem Massenwirkungsgesetz (16) ableiten; und zwar bedingt der große Exponent, mit dem die Ionenkonzentrationen in das Massenwirkungsgesetz eingehen, ein plötzliches Ansteigen der Mizellkonzentration innerhalb eines sehr engen Konzentrationsgebietes.

Die Bildung von Mizellen eines kationenaktiven Kolloidelektrolyten aus n Kationen K^+ und m Anionen A^- kann folgendermaßen formuliert werden:

$$n\,K^+ + m\,A^- \rightleftharpoons K_n\,A_m^{+(n-m)}$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diese Reaktion ergibt unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten für die Gleichgewichtskonstante K den Ausdruck:

$$\frac{[K_n\,A_m]}{[K]^n[A]^m} = K$$

Ist die Zahl der zu einer Mizelle zusammentretenden Ionen groß, so erhält man für die Konzentrationsabhängigkeit des mizellaren Anteils eine Kurve, die über einen gewissen Bereich sehr nahe an der Abszissenachse verläuft und dann bei einer bestimmten kritischen Konzentration stark anzusteigen beginnt.

Die Auswertung der experimentellen Befunde und die Bestimmung der Teilchengröße muß nach den von Debye, Mysels und Hutchinson angegebenen Formeln in verschiedener Weise vorgenommen werden. Wir haben zunächst versuchsweise in Anlehnung an Debye und Mysels die Größe $K\frac{c-c_k}{i}$ für die kritische Konzentration c_k berechnet. Nach diesem Verfahren wurden für die Megaphenlösungen mit verschiedenem NaCl-Gehalt die Geraden der Abb. 10 erhalten und daraus die in der Tab. 9 zusammengestellten Werte für die kritische Konzentration und die Teilchengewichte nach Formel [4] bzw. [5] berechnet.

Tabelle 9

Teilchengewicht und kritische Konzentration von Megaphen in NaCl-haltigen Lösungen

NaCl-Gehalt der wäßrigen Lösung in %	kritische Konzentration in g/l	Teilchengewicht
0	6,8	9 100
0,2	3,7	10 700
0,5	3,0	13 100
0,9	1,9	20 400
1,5	1,0	21 000
2,5	0,8	39 800

Die Werte der Tab. 9 zeigen, daß die kritische Konzentration der Mizellbildung mit zunehmendem Salzgehalt abnimmt. Die Berechnungsmethode gibt ferner ein Ansteigen des Teilchengewichtes mit steigendem Salzgehalt, und zwar besteht zwischen dem Teilchengewicht und dem NaCl-Gehalt der Lösung die aus Abb. 6 abgeleitete lineare Beziehung:

$$M = 6870 \cdot c_{\,NaCl\%} + 11\,000 \qquad [8]$$

Um die Richtigkeit der nach dieser Methode erhaltenen Teilchengewichte zu kontrollieren, haben wir die Teilchengewichte nach einem zweiten unabhängigen Verfahren bestimmt, und zwar aus Diffusions- und Sedimentationsversuchen. In der Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Teilchen-

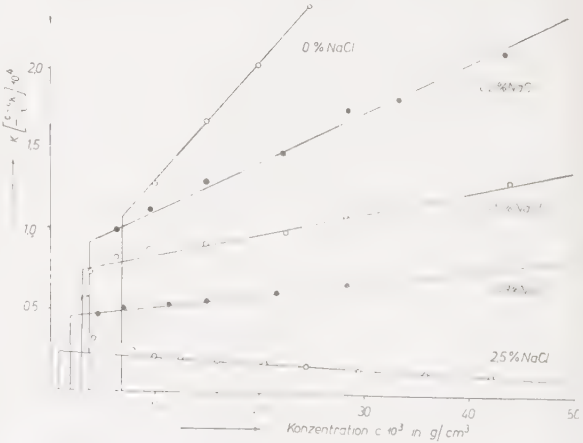


Abb. 10. Konzentrationsabhängigkeit der reziproken spezifischen Streuung von Megaphenlösungen mit unterschiedlichem NaCl-Gehalt

gewichtsbestimmung, wie sie sich aus den Ultrazentrifugen- und Diffusionsmessungen ergeben, mit den durch Lichtstreuung ermittelten Werten verglichen (vgl. Abb. 6).

Tabelle 10

Vergleich der aus Lichtstreuungsversuchen und Sedimentations- und Diffusionsmessungen ermittelten Teilchengewichte

Lösung	Sedimentation und Diffusion	Lichtstreuung
Megaphen in 0,2% NaCl	12 400	10 700
„ „ 0,5% „	15 900	13 100
„ „ 0,9% „	17 200	20 400
„ „ 1,5% „	21 900	21 000
„ „ 2,5% „	38 400	39 800
Präparat I „ 1,5% NaCl	13 940	14 700

Tab. 10 und Abb. 6 zeigen, daß die aus Sedimentations- und Diffusionsversuchen erhaltenen Teilchengewichte innerhalb der Fehlergrenze mit den aus Lichtstreuungsversuchen berechneten Teilchengewichten übereinstimmen. Dies gilt nicht nur für stark elektrolythaltige Lösungen, sondern auch für solche, in denen der NaCl-Gehalt von 2,5 auf 1,5 und 0,5 % herabgesetzt worden ist.

In elektrolytfreier Lösung und in Lösungen, in denen der NaCl-Gehalt kleiner als 0,5 % ist, ist eine exakte Prüfung der durch Lichtstreuung erhaltenen Werte durch Ultrazentrifugen- und Diffusionsversuche infolge des störenden Ladungseinflusses nicht möglich. Die Extrapolation der Molekulargewichtskurve, die bis zu einer NaCl-Konzentration von 0,5 % als gesichert angesehen werden kann, läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß das angewandte Verfahren auch in elektrolytfreien Lösungen exakte Werte für das Teilchengewicht gibt.

Die aus Ultrazentrifugen- und Diffusionsversuchen erhaltenenTeilchengewichte der Abb. 6 zeigen in eindeutiger Weise, daß das Teilchengewicht mit steigendem NaCl-Gehalt der Lösung zunimmt. Die von Hutchinson ausgesprochene Annahme, daß durch den Salzgehalt der Lösung die Mizellgröße nicht beeinflußt wird, sondern nur der Wert r in Formel [6] verändert wird, steht also zum mindesten beim Megaphen in Widerspruch zu den Meßergebnissen.

Zur Frage, welche der angegebenen Formeln die Konzentrationsabhängigkeit der reziproken reduzierten Streuung am besten wiederzugeben gestattet, kann zunächst nicht Stellung genommen werden, da dafür die Kenntnis von bisher unbekannten Größen wie z. B. der Ladung Voraussetzung wäre.

Die Lichtstreuungsmethode gestattet es, auch bei anderen Ph. D. noch exakte Teilchengewichtsbestimmungen durchzuführen, bei denen infolge der zu geringen Sedimentationsgeschwindigkeit der in der Lösung vorliegenden Teilchen eine Molekulargewichtsbestimmung mittels der Ultrazentrifuge nicht mehr möglich ist. Nach dem beim Megaphen geschilderten Verfahren konnte aus Lichtstreuungsversuchen die Konzentrationsabhängigkeit von $K\frac{c-c_k}{i}$ auch für die übrigen Ph. D. ermittelt werden. Diese ist in Abb. 11 graphisch dargestellt.

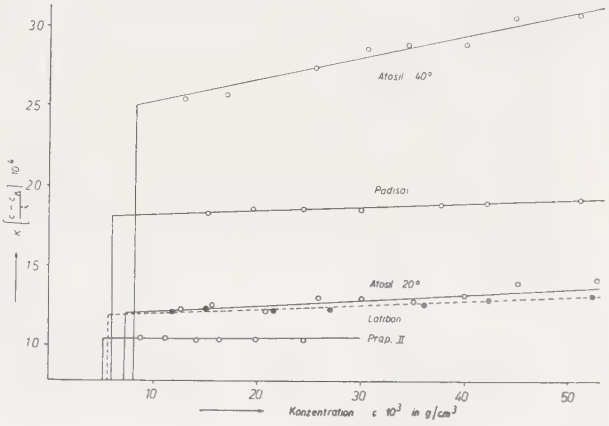


Abb. 11. Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der reduzierten spezifischen Streuung von Phenothiazinderivaten

Daraus errechnen sich die in Tab. 11 zusammengestellten Teilchengewichte.

Tabelle 11

Teilchengewichte und kritische Konzentration von Phenothiazinderivaten in 0,9%iger NaCl-Lösung

Stoff	Kritische Konzentration in g/l	Teilchengewicht	Zahl der in einer Mizelle enthaltenen Ionen
Megaphen	1,9	20 400	64
Präparat II	5,2	10 450	37
Padisal	6,0	7 900	26
Atosil	7,3	7 250	25
Latibon	5,7	7 860	26

Ein Vergleich der Teilchengewichte der Ph. D. Padisal, Atosil und Latibon zeigt, daß sich die genannten Stoffe in einem ähnlichen Lösungszustand befinden: In 0,9 %iger NaCl-Lösung lagern sich von jeder Verbindung etwa 26 Ionen zu einer Mi-

zelle zusammen. Die zwischen diesen Verbindungen bestehenden strukturellen Unterschiede haben demnach keinen Einfluß auf die Teilchengröße.

Wesentlich für die Größe der Teilchengewichte ist dagegen die Länge der zwischen den beiden Stickstoffatomen bestehenden Kohlenwasserstoffbrücke. Wird die Zahl der Brückenkohlenstoffatome von 2 auf 3 erhöht (Übergang von Latibon zu Präparat II), so vergrößert sich die Zahl der zu einer Mizelle zusammentretenden Ionen von 26 auf 37.

Die Einführung einer CH_3-Gruppe in das heterocyclische Ringsystem des Präparates II vergrößert das Teilchengewicht nur wenig. So ergibt sich der Näherungswert 12 500 für das Teilchengewicht des Präparates I in 0,9%iger NaCl-Lösung. Dagegen hat die Einführung eines Chloratoms einen entscheidenden Einfluß. Beim Übergang vom chlorfreien Präparat II zum Megaphen erfolgt nämlich ungefähr eine Verdoppelung der Zahl der in der Mizelle enthaltenen Ionen auf 64.

d) Temperaturabhängigkeit der Lichtstreuung: Die aus Lichtstreuungsversuchen ermittelten Teilchengewichte gelten, abweichend von den bei den meisten makromolekularen Stoffen beobachteten Verhältnissen, nur für eine bestimmte Salzkonzentration. Ferner zeigen die Teilchengewichte dieser Stoffe eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. In Abb. 11 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Größe $K\frac{c-c_k}{i}$ für Atosil für zwei verschiedene Temperaturen dargestellt. Die daraus errechneten Teilchengewichte für das Atosil und für einen analog durchgeführten Megaphenversuch sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Tabelle 12

Temperaturabhängigkeit der kritischen Konzentration c_k und der Teilchengewichte M von NaCl-haltigen Megaphen- und Atosillösungen

Stoff	NaCl-Gehalt in %	Temperatur in °C	c_k	M
Megaphen	2,5	23	0,8	39 800
Megaphen	2,5	40	0,8	20 200
Atosil	0,9	20	7,3	7 250
Atosil	0,9	40	(8,3)	3 440

Um die Teilchengewichte von Megaphen über einen größeren Temperaturbereich erfassen zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der Lichtstreuung einer dreiprozentigen Megaphenlösung gemessen, die 2,5 % NaCl enthielt. Aus den gemessenen i-Werten wurde unter Benutzung der bei der Fluoreszenzmethode ermittelten kritischen Konzentration (vgl. Abb. 13) die zur Konzentration 2,5 % gehörende Größe $K\frac{c-c_k}{i}$ berechnet. Da die Lichtstreuungsgeraden fast linear verlaufen und die Abhängigkeit der Steigungskonstanten von der Temperatur nicht sehr groß ist, so kann man diese mit genügender Genauigkeit durch geradlinige Extrapolation der bei 23 und 40° experimentell bestimmten Steigungskonstanten berechnen. Die Kenntnis dieser Steigungskonstanten ermöglicht die Bestimmung exakter Werte der Größe $K\frac{c-c_k}{i}$ für die kritische Konzentration. Daraus kann das Teilchengewicht berechnet werden. (Bei Vernachlässigung dieser Korrektur ergeben sich für das Teilchengewicht bei Temperaturen über 30° C nur wenig veränderte Werte.)

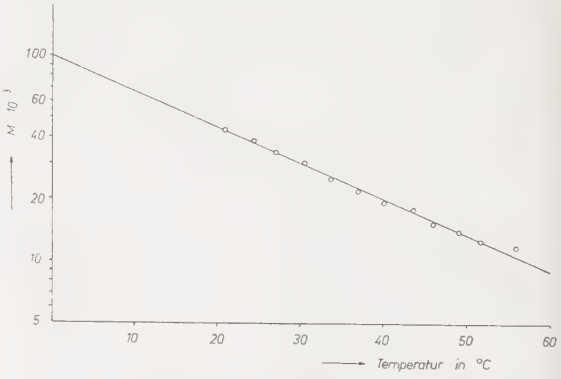


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Teilchengewichte von Megaphen in 2,5%iger NaCl-Lösung

In Abb. 12 sind die errechneten Teilchengewichte in einem einfachen logarithmischen Netz graphisch dargestellt. Die Teilchengewichte nehmen mit der Temperatur t nach einer e-Funktion ab, und zwar bewirkt eine Temperatursteigerung von 20 auf 40° C eine Abnahme der Teilchengewichte etwa um die Hälfte. Für die Temperaturabhängigkeit der Teilchengewichte erhält man für Megaphen die Gleichung:

$$M = 100\,000 \cdot e^{-0{,}04\,t} \qquad [9]$$

β) Bestimmung der kritischen Konzentration

1. *Fluoreszenz*

Zur Bestimmung der kritischen Konzentration ist bei Kolloidelektrolyten vor allem von Corrin und Harkins (17) und Lange

18) die Titrationsmethode herangezogen worden, bei der Farbstoffe als Indikatoren verwendet werden. Gewisse Farbstoffe besitzen in Lösungen, in denen die Kolloidelektrolyte in Form von Mizellen vorliegen, eine andere Farbe als in Lösungen, in denen die Stoffe molekulardispers verteilt sind. Der Farbumschlag erfolgt bei der kritischen Konzentration. Versucht man, mit den zur Bestimmung der kritischen Konzentration von kationenaktiven Kolloidelektrolyten geeigneten Farbstoffen (Eosin; Evansblue bzw. Sky Blue FF; 2-6-Dichlorphenolindophenol) die kritische Konzentration von Ph. D. zu ermitteln, so stellt man fest, daß die angeführten Indikatorfarbstoffe dazu nicht geeignet sind. Eine Konzentrationserhöhung der Ph. D. bewirkt zwar eine Veränderung des Farbtones des Indikatorfarbstoffes. Die Konzentration der Ph. D. beim Farbumschlag steht jedoch in keinem erkennbaren Zusammenhang mit der kritischen Konzentration, wie sie sich aus Lichtstreuungsmessungen ergibt, und unterscheidet sich von dieser um eine ganze Größenordnung. So schlägt z. B. die Farbe von Eosin bereits bei einem Megaphengehalt von 0,05 % von Orange nach Rot um, d. h. weit unterhalb der kritischen Konzentration, die bei einer wäßrigen Megaphenlösung bei 0,7 % liegt.

Im Gegensatz zu den angeführten Farbstoffen wurde im Bromphenolblau ein Farbstoff gefunden, bei dem die kritische Konzentration in das Umschlagsgebiet des Farbstoffes fällt. Da der Farbumschlag sich jedoch über ein weites Konzentrationsgebiet von 4 Zehnerpotenzen erstreckt, so schien auch dieser Farbstoff zur Festlegung einer kritischen Konzentration zunächst nicht geeignet zu sein. Bei diesen Lösungen wurde nun beobachtet, daß in einer Glykokollpuffer-haltigen Lösung der nicht fluoreszierende Farbstoff in einem bestimmten Konzentrationsbereich stark zu fluoreszieren beginnt. Als Ursache dafür ist eine zwischen den Farbstoffmolekülen und den Molekülen der Ph. D. bestehende Wechselwirkung zu betrachten.

Quantitative Messungen des Fluoreszenzvermögens von Bromphenolblau-haltigen Lösungen der Ph. D. ergaben, daß mit wachsendem Gehalt an Ph. D. die Größe des Fluoreszenzvermögens zunächst ansteigt, einen Maximalwert erreicht und dann praktisch bis auf Null abfällt. Auch Fluoreszenzkurven mit zwei Maxima wurden beobachtet. Setzt man die Fluoreszenz des bei hoher

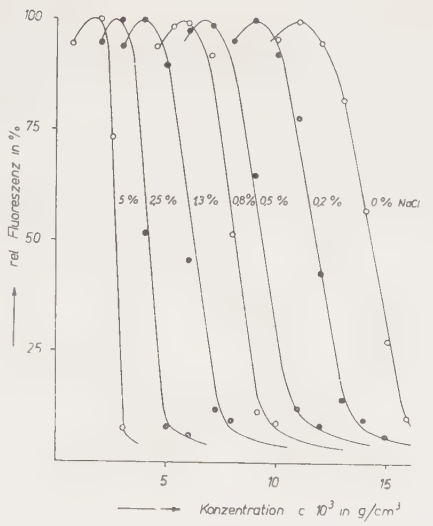


Abb. 13. Konzentrationsabhängigkeit des relativen Fluoreszenzvermögens von Bromphenolblau-Atosillösungen bei 23° C
Lösungsmittel: Glykokollpuffer $p_H = 3$ + x % NaCl + 1 mg% Bromphenolblau

Konzentration liegenden Kurvenmaximums gleich 100, so ergibt sich für das relative Fluoreszenzvermögen von Atosillösungen mit verschiedenem NaCl-Gehalt die in Abb. 13 wiedergegebene Kurvenschar.

In entsprechender Weise wurde das relative Fluoreszenzvermögen von Megaphenlösungen bestimmt, die steigende Mengen NaCl bzw. $BaCl_2$ enthielten.

Für die erhaltene Kurvenschar ist zwar ein enger Konzentrationsbereich, aber keine bestimmte ausgezeichnete Konzentration festgelegt, bei der die Fluoreszenzlöschung erfolgt. Als Konzentration der Fluoreszenzlöschung soll daher diejenige Konzentration bezeichnet werden, bei der das relative Fluoreszenzvermögen der Lösung auf 90 % des Maximalwertes abgefallen ist.

Trägt man die so erhaltene Konzentration der Fluoreszenzlöschung in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration der Lösung an negativen Ionen (Gegenionen) auf, so erhält man bei graphischer Darstellung in einem doppeltlogarithmischen Netz für Atosil und Megaphen die in Abb. 14 gezeichneten Geraden. Unter Gegenionenkonzentration versteht man dabei die Gesamtkonzentration der Ionen, die eine der Mizelle entgegengesetzte Ladung besitzen.

In Abb. 14 sind ferner die aus Lichtstreuungs- und Diffusionsversuchen ermittelten kritischen Konzentrationen eingezeichnet worden. Ein Vergleich der Werte-

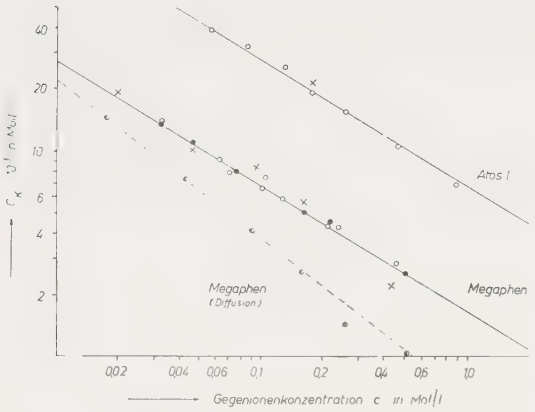


Abb. 14. Abhängigkeit der kritischen Konzentration c_k von der Gesamtkonzentration an Gegenionen für Megaphen und Atosil

○ = c_k in NaCl-haltigen Lösungen,
● = c_k in $BaCl_2$-haltigen Lösungen
× = c_k aus Lichtstreuungsmessungen
◐ = c_k aus Diffusionsmessungen

gruppen zeigt, daß die aus Lichtstreuung und Fluoreszenzlöschung ermittelten kritischen Konzentrationen praktisch zusammenfallen. Damit scheint uns bewiesen, daß die Konzentration der Fluoreszenzlöschung mit der kritischen Konzentration der Mizellbildung identisch ist. Die Fluoreszenzlöschung bietet somit eine einfache Methode zur Bestimmung der kritischen Konzentration.

Die aus der Diffusion bestimmten kritischen Konzentrationen liegen dagegen bei erheblich kleineren Werten. Die durch diese Meßpunkte bestimmte Gerade besitzt auch eine etwas größere Neigung. Diese Abweichung kann unseres Erachtens darauf zurückgeführt werden, daß die Konzentration der Mizellen mit steigender Konzentration der Lösung zunächst langsam anzusteigen beginnt, so daß bei unterschiedlicher Empfindlichkeit der Methoden verschiedene Konzentrationen als kritische Konzentrationen erfaßt werden. Ferner ist die zur Bestimmung der kritischen Konzentration aus Diffusions- und Fluoreszenzmessung gewählte Definition nur mit einer gewissen Willkür festzulegen.

Die Abb. 14 zeigt, daß die durch Zusatz von NaCl bzw. $BaCl_2$ bewirkte Änderung der kritischen Konzentration von Megaphenlösungen durch die gleiche Gerade wiedergegeben werden kann, wenn man die kritische Konzentration in Abhängigkeit von der Gegenionenkonzentration aufträgt. Die gleiche Gesetzmäßigkeit wurde bereits von Corrin und Harkins (19) bei Seifen gefunden.

Um die gleiche Herabsetzung der kritischen Konzentration durch Elektrolytzusatz zu bewirken, sind also der Lösung äquivalente Mengen von NaCl bzw. $BaCl_2$ hinzuzufügen. Dagegen ist die Ionenstärke der Lösung, die bei Anwesenheit äquivalenter Elektrolytlösungen in einer $BaCl_2$-Lösung wesentlich größer ist als in einer NaCl-Lösung, nicht von bestimmendem Einfluß. Die kritische Konzentration wird also nicht von der Art und Wertigkeit der gleichsinnig geladenen Ionen, sondern allein von der Konzentration der Gegenionen bestimmt.

Die Ursache dafür, daß die Konzentration der der Mizelle gleichsinnig geladenen Ionen auf die kritische Konzentration keinen Einfluß hat, ist in der großen Ladung der kolloiden Ionen zu suchen. Dadurch werden gleichnamig geladene Ionen so stark und auf eine solche Entfernung abgestoßen, daß sie auf die Aggregation der Ionen zu Mizellen keinen Einfluß mehr ausüben können.

Die Abhängigkeit der kritischen Konzentration c_k von der Gesamtkonzentration an Gegenionen c_g läßt sich durch die folgenden Gleichungen darstellen:

$$\log c_k = -0{,}609 \cdot \log c_g - 2{,}780 \quad \text{(Megaphen)} \quad [10]$$

$$\log c_k = -0{,}609 \cdot \log c_g - 2{,}168 \quad \text{(Atosil)} \quad [11]$$

Der Logarithmus der kritischen Konzentration ist also eine lineare Funktion des Logarithmus der Gegenionenkonzentration, und zwar nimmt mit steigender Konzentration an Gegenionen die kritische Konzentration der Mizellbildung ab.

Wie Corrin (20) gezeigt hat, wird eine solche Beziehung durch das Massenwirkungsgesetz gefordert. Die Steigungskonstanten der Gleichungen [10] und [11] sind nach Corrin gleich dem Quotienten aus Zahl der Gegenionen und Zahl der die Mizelle bildenden Ionen.

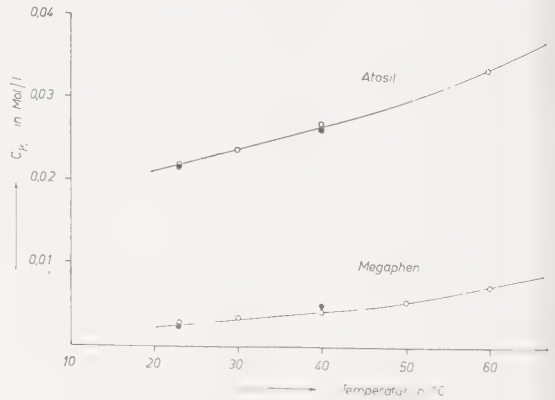


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit der kritischen Konzentration nach der Fluoreszenzmethode

● = c_k aus Lichtstreuungsversuchen
○ = c_k aus Fluoreszenzmessungen

Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Konzentration kann ebenfalls nach der Fluoreszenzmethode bestimmt werden. Die für Megaphen und Atosil erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 15 dargestellt.

In der Abb. 15 sind die aus Lichtstreuungsversuchen ermittelten kritischen Konzentrationen mit aufgenommen. Sie stimmen mit den nach der Fluoreszenzmethode bestimmten kritischen Konzentrationen überein und bestätigen damit diese Werte.

Wie bereits bei Lichtstreuungsversuchen gefunden wurde, steigt die kritische Konzentration bei Temperaturerhöhung an, und zwar bei Atosil wesentlich stärker als bei Megaphen.

2. Leitfähigkeit

Wie aus Lichtstreuungs- und Fluoreszenzversuchen hervorgeht, findet bei der kritischen Konzentration der Mizellbildung eine Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften statt, die sich bei der graphischen Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit dieser Eigenschaften in einer Richtungsänderung des Kurvenverlaufes äußert.

Ähnliche Erscheinungen treten auch bei anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften wie z. B. der Leitfähigkeit und der Oberflächenspannung auf. In Abb. 16 ist die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Wurzel aus der Konzentration bei Megaphen und Atosil dargestellt.

Die Megaphenkurve zeigt bei einer Konzentration von 0,6 % einen deutlichen Knickpunkt. Eine Konzentrationssteigerung über 0,6 % ist mit einer wesentlichen Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit verbunden. Die Ursache dafür muß in der bei 0,6 % einsetzenden Bildung von Mizellen gesucht werden. Diese besitzen auf Grund ihrer Struktur ein geringeres Leitvermögen als die einzelnen Ionen. Eine Bestätigung unserer Annahme, daß der Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve mit der kritischen Konzentration der Mizellbildung zusammenfällt, kann durch Fluoreszenzversuche erbracht werden. Durch Fluoreszenzmessungen wurde nämlich für die kritische Konzentration bei Megaphen ein Wert von 0,68 % gefunden. Der entsprechende Wert bei Atosil liegt bei 1,1 %. Das Äquivalentleitvermögen ergibt allerdings bei Atosillösungen eine ohne Knickpunkt verlaufende Kurve. Anscheinend ist die Änderung der Leitfähigkeit bei der kritischen Konzentration wegen des geringeren Assoziationsgrades des Atosil weniger stark ausgeprägt.

3. Oberflächenspannung

Lösungen von Kolloidelektrolyten zeigen gegenüber dem Wasser eine wesentlich niedrigere Oberflächenspannung. Da die Ph. D. ebenfalls als Kolloidelektrolyte aufzufassen sind, so ist zu erwarten, daß diese Stoffe oberflächenaktiv sind. Die in Abb. 17 dargestellten Oberflächenspannungsmessungen bestätigen diese Annahme.

Alle Ph. D. setzen die Oberflächenspannung des Wassers herab. Von einer bestimmten Konzentration ab nimmt die Oberflächenspannung einen minimalen Wert von etwa 52 Dyn/cm an, der bei weiterer Konzentrationssteigerung konstant bleibt bzw. wenig ansteigt.

Der Verlauf der Oberflächenspannungskurven ist stetig und zeigt keinen Knick-

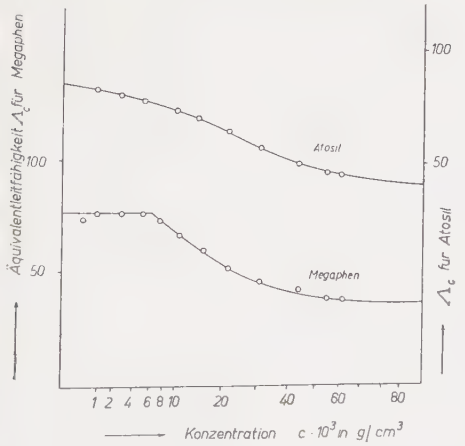


Abb. 16. Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Wurzel aus der Konzentration für Megaphen und Atosil

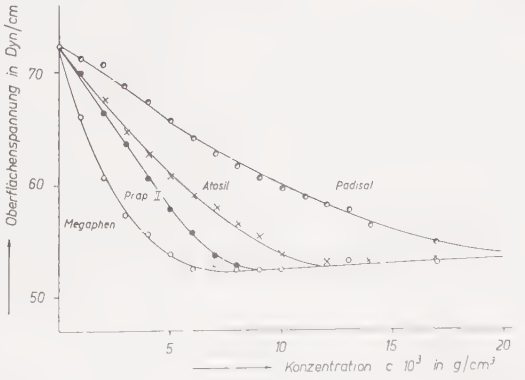


Abb. 17. Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung von wäßrigen Lösungen der Phenothiazinderivate bei 20 °C

punkt, aus dem auf eine plötzliche Eigenschaftsänderung der Lösungen geschlossen werden könnte. Ein Vergleich der kritischen Konzentrationen, wie sie aus Lichtstreuungs- und Fluoreszenzmessungen ermittelt wurden, mit dem Verlauf der Oberflächenspannungskurven zeigt, daß das Oberflächenspannungsminimum etwa bei der kritischen Konzentration erreicht wird.

Bemerkenswert ist, daß Megaphen, welches die größten Mizellen zu bilden vermag und die geringste kritische Konzentration besitzt, bereits in kleinen Konzentrationen die Oberflächenspannung des Wassers am meisten erniedrigt.

Um die bei der kritischen Konzentration stattfindenden Eigenschaftsänderungen gut miteinander vergleichen zu können, ist in Abb. 18 die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung, der Leitfähigkeit, der Diffusion und der Lichtstreuung gemeinsam dargestellt.

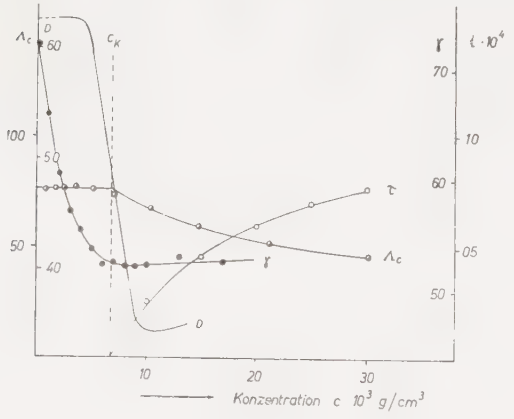


Abb. 18. Einfluß der kritischen Konzentration c_k auf die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit Λ_C, der Oberflächenspannung γ, der Lichtstreuung i und der Diffusion D von wäßrigen Megaphenlösungen

*) Herrn Prof. Pestemer, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken BAYER A. G., Leverkusen, möchte ich für die Lichtabsorptionsmessungen meinen besten Dank aussprechen.

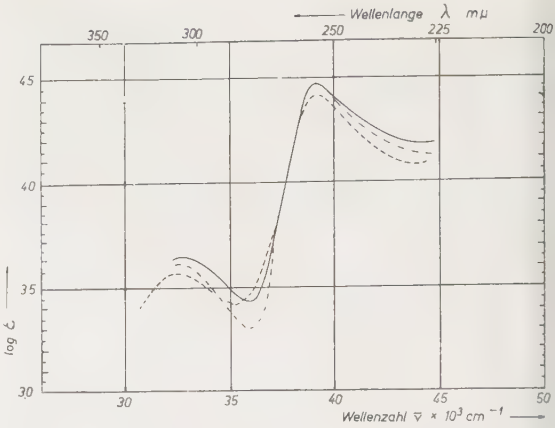


Abb. 19. Konzentrations- und Salzabhängigkeit der Lichtabsorption von wäßrigen Megaphenlösungen
——— = $1{,}38 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung von Megaphen in Wasser
- - - = $1{,}38 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von Megaphen in Wasser
. . . = $3{,}46 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung von Megaphen in 2,5%iger wäßriger NaCl-Lösung

4. *Lichtabsorption*

Die Lösungen der Ph. D. absorbieren infolge des aromatischen Charakters dieser Stoffe ultraviolettes Licht. In Abb. 19 sind die Absorptionsspektren*) verschieden konzentrierter wäßriger Megaphenlösungen mit und ohne NaCl-Gehalt wiedergegeben.

Wie die Abbildung zeigt, besitzt das Megaphen in wäßriger Lösung zwei Absorptionsmaxima, und zwar bei 254 und 305 mμ. Die Erhöhung der Konzentration von $1{,}38 \cdot 10^{-5}$ molar um eine Zehnerpotenz auf $1{,}38 \cdot 10^{-4}$ molar verursacht im Absorptionsspektrum keine wesentliche Änderung. Da beide Konzentrationen weit unterhalb der kritischen Konzentration liegen, die in Wasser 0,7 % beträgt, so ist eine Veränderung des Absorptionsmaximums auch nicht zu erwarten. Überraschenderweise tritt eine wesentliche Änderung des UV-Spektrums aber auch oberhalb der kritischen Konzentration nicht auf. Das Absorptionsspektrum einer $3{,}46 \cdot 10^{-3}$ molaren (0,123 %) Megaphenlösung mit 2,5 % NaCl-Gehalt, bei der die kritische Konzentration nach Lichtstreuungsmessungen bei 0,08 % liegt, zeigt gegenüber der salzfreien Lösung nur eine geringfügige Verschiebung des Extinktionskoeffizienten zu kleineren Werten. Bemerkenswert ist, daß beide Banden gleichsinnig verschoben sind. Eine ähnliche Änderung des Spektrums wird auch bei Veränderung des Lösungsmittelfeldes durch Erhöhung der Konzentration oder durch Zusätze bei anderen Stoffen beobachtet. Die Assoziation der Teilchen zu Mizellen wirkt sich also in diesem Falle auf die Lichtabsorption nicht besonders aus.

Für den Hinweis auf die anomalen Werte der Gefrierpunktserniedrigung bin ich Herrn Priv.-Dozent Dr. Hecht (Gewerbehygienisch-toxikologisches Laboratorium der Farbenfabriken BAYER A. G., Werk Wuppertal-Elberfeld) zu großem Dank verpflichtet. Herr Dr. Hecht sprach als erster die Vermutung aus, daß die Phenothiazin-

lerivate möglicherweise in Wasser kolloid gelöst sind, und schuf damit die Voraussetzung für das Zustandekommen der Arbeit.

Für ihre Mithilfe bei der Durchführung und Auswertung der Experimente möchte ich meinen Mitarbeitern, Herrn Rosenkranz und Herrn Langfeld, meinen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

In den Phenothiazinderivaten (Megaphen, Atosil, Latibon und Padisal), die Salze von aliphatisch-heterocyclischen tertiären Aminen bzw. Ammoniumsalze darstellen, wurde eine neue Klasse von Kolloidelektrolyten gefunden.

Als solche ergeben die Stoffe in Wasser kolloide Lösungen. Diese besitzen Schaumvermögen und eine im Vergleich zum Wasser stark erniedrigte Oberflächenspannung. Es existiert ferner eine „kritische" Konzentration, bei der die Konzentrationsabhängigkeit vieler physikalisch-chemischer Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Lichtstreuung, Fluoreszenz, Diffusionsvermögen eine starke Richtungsänderung des Kurvenverlaufes aufweist. Als Ursache dafür ist die Bildung von Mizellen durch Aggregation der Kationen anzusehen.

Die Existenz der Mizellen kann eindeutig durch Ultrazentrifugenversuche nachgewiesen werden. Eine Sedimentation der Stoffe erfolgt bei Ultrazentrifugenversuchen erst oberhalb der kritischen Konzentration. Eine weitere Konzentrationssteigerung bewirkt weder eine Veränderung der Sedimentationskonstanten, der Diffusionskonstanten noch der Teilchengröße.

Die Diffusion der Stoffe liefert unsymmetrische Diffusionskurven, aus denen auf die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten geschlossen werden kann. Diese kann nach der Boltzmannschen Formel berechnet werden. Die im Kurvenverlauf auftretende sprunghafte Änderung der Diffusionskonstanten ergibt eine neue Möglichkeit zur Bestimmung der kritischen Konzentration.

Aus Sedimentations- und Diffusionsversuchen kann die Teilchengröße der Mizellen nach der Svedbergschen Formel berechnet werden. Für das Teilchengewicht wurde z. B. beim Megaphen in 0,9%iger NaCl-Lösung oberhalb der kritischen Konzentration ein Wert von 17 200 gefunden (Aggregationsgrad 54). Durch Steigerung des NaCl-Gehaltes nimmt die Teilchengröße der Megaphen-Mizellen zunächst linear mit der NaCl-Konzentration zu. Bei größerem NaCl-Gehalt (>1,5%) wird die Abhängigkeit des Teilchengewichtes vom NaCl-Gehalt durch eine Parabel wiedergegeben.

Aus Sedimentations- und Diffusionsmessungen errechnen sich von 1 abweichende Dissymmetriefaktoren, aus denen auf den mit steigender Teilchengröße zunehmend asymmetrischen Bau der Megaphen-Mizellen geschlossen werden kann. Dieser Schluß wird durch die mit steigendem Salzgehalt auftretende Zunahme der Viskositätszahl bestätigt.

Das Teilchengewicht des Megaphens wurde vergleichend aus Diffusions- und Ultrazentrifugenmessungen bzw. aus Lichtstreuungsdaten nach der von Debye und Mysels angegebenen Methode berechnet. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen in elektrolythaltigen Lösungen überein und bestätigen damit die Richtigkeit der bei der Lichtstreuungsmessung angewendeten Berechnungsmethode.

In elektrolytfreien und elektrolytarmen Lösungen (< 0,5% NaCl) ist eine Nachprüfung der durch Lichtstreuung erhaltenen Teilchengewichte durch Sedimentations- und Diffusionsversuche infolge des störenden Ladungseinflusses nicht möglich.

Im Widerspruch zu der Annahme von Hutchinson, nach der durch Salzzusatz nur die Ladung, nicht aber die Mizellgröße von Kolloidelektrolyten beeinflußt werden soll, wurde sowohl durch Ultrazentrifugenversuche als auch durch Lichtstreuungsmessungen bei Megaphen eine Zunahme der Teilchengröße mit dem NaCl-Gehalt gefunden.

Durch Temperaturerhöhung nimmt das Teilchengewicht der Stoffe in der Lösung nach einer e-Funktion ab.

Die Lichtstreuung ermöglicht die Bestimmung von Teilchengewichten auch in dem durch Ultrazentrifugen- und andere Methoden schwer zugänglichen Molekulargewichtsbereich unter 10 000. Für die Teilchengewichte der Phenothiazinderivate, die durch Ultrazentrifugenversuche nicht mehr bestimmbar sind, wurden durch Lichtstreuungsmessungen Werte zwischen 5 000 und 10 000 ermittelt.

Für die Strukturabhängigkeit der Teilchengewichte gilt: Das Teilchengewicht nimmt zu mit der Länge der zwischen den Stickstoffatomen vorhandenen Kohlenwasserstoffkette und wird vor allem durch Einführung eines Chloratoms in das heterocyclische Ringsystem stark erhöht. Dagegen besitzen die mit dem positiv geladenen Stickstoffatom verbundenen Alkylreste auf das Teilchengewicht keinen nennenswerten Einfluß. Ebenso bewirkt die Einführung einer Methylgruppe in die zwischengeschaltete Kohlenwasserstoffkette keine Änderung des Teilchengewichtes.

Das Teilchengewicht der Phenothiazinderivate ist abhängig

1. von der Struktur der Stoffe,
2. von der Konzentration in der Lösung,
3. vom Salzgehalt der Lösung und
4. von der Temperatur der Lösung.

Die zur Bestimmung der kritischen Konzentration der Mizellbildung üblicherweise verwendeten Farbstoffe erwiesen sich bei den Ph. D. als nicht geeignet. Die kritische Konzentration wurde durch Lichtstreuungsversuche und durch eine neue Fluoreszenzmethode bestimmt: Die durch Ph. D. angeregte Fluoreszenz einer Bromphenolblaulösung wird beim Erreichen der kritischen Konzentration gelöscht.

Die kritische Konzentration der Mizellbildung ist von der Temperatur und vom Elektrolytgehalt der Lösungen abhängig. Die von einem Elektrolyten bewirkte Herabsetzung der kritischen Konzentration wird nicht von der Ionenstärke der Lösung, sondern von der Gegenionenkonzentration bestimmt, und zwar ist der Logarithmus der kritischen Konzentration proportional dem Logarithmus der Gegenionenkonzentration.

Auf die Lichtabsorption wirkt sich die bei der kritischen Konzentration einsetzende Mizellbildung nicht merklich aus. Das UV-Spektrum wäßriger Megaphenlösungen mit unterschiedlichem NaCl-Gehalt weist oberhalb und unterhalb der kritischen Konzentration nur geringfügige Veränderungen auf, die allein durch Änderung des Lösungsmittelfeldes gedeutet werden können.

Schrifttum

1) Schultz, G. V., Z. Elektrochem. **43**, 479 (1937).
2) Scholtan, W., Makromol. Chem. **7**, 209 (1952).
3) Kunst, E. D., Diss. (Groningen 1950).
4) Outer, P., C. J. Carr und D. H. Zimm, J. Chem. Physics **18**, 830 (1950).

5) Brice, B. A., M. Halwer und R. Speiser, J. Optical Soc. Am. **40**, 768 (1950).
6) Doty, P. M., Private Mitteilung, zitiert in (5).
7) Peyrot, P., Comptes rendus **203**, 1512 (1936).
8) Hengstenberg, J., Makromol. Chem. **6**, 127 (1951).
9) Hengstenberg, J., und E. Schuch, Makromol. Chem. **7**, 236 (1952).
10) Lamm, O., in: Methoden der Fermentforschung, hsg. von Bamann und Mybäck, S. 696 (Berlin 1941).
11) Kegeles, G., J. Am. Chem. Soc. **74**, 5532 (1952).
12) Meyerhoff, G., Makromol. Chem. **15**, 68 (1955).
13) Debye, P., J. Phys. Coll. Chem. **51**, 18 (1947).
14) Mysels, K. J., J. Phys. Chem. **58**, 303 (1954); vgl. auch T. M. Doscher und K. J. Mysels, J. Chem. Phys. **19**, 254 (1951).
15) Hutchinson, E., J. Coll. Science **9**, 191 (1954).
16) Murray, R. C. und G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc. **31**, 183 (1935).
17) Corrin, M. L. und W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 679 (1947).
18) Lange, H., Kolloid-Z. **121**, 66 (1951); **131**, 96 (1953).
19) Corrin, M. C. und W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 683 (1947).
20) Corrin, M. C., J. Coll. Science **3**, 333 (1948).

Aus den Chemical Laboratories, University of Allahabad (Indien)

Koagulationsuntersuchungen

Teil I: Die Koagulation wäßriger Eisenoxyd-Sole*)

Von Rama Shanker Rai und Satyeshwar Ghosh

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Februar 1955)

Experimentelles

Eine sehr reine Eisenchloridlösung wurde mit Ammoniumhydroxyd im Überschuß versetzt. Der entstehende Niederschlag wurde solange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine und das Oxydhydrat nur noch Spuren von Chlorionen aufwies. Das Auswaschen wurde nach 24 Stunden beendet, um unter den gegebenen Bedingungen die Alterungserscheinungen auf ein Minimum zu beschränken. Das gereinigte Oxydhydrat wurde anschließend mit verdünnter Salzsäure aufgeschwemmt, sorgfältig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Es peptisierte zu einem portweinroten Sol. Die anschließende Dialyse führte zu Solen verschiedener Reinheitsgrade. Als Reinheitsgrad wird das Verhältnis von Fe_2O_3 zu Chlorionen angesehen.

So wurden zwei Proben des Sols (A und B) hergestellt, die durch entsprechendes Verdünnen dieselbe Konzentration an Eisenoxyd enthielten.

Die Wasserstoffionenkonzentrationen wurden mit einem L. und N. p_H-Indikator mittels Glaselektrode bestimmt. Dazu wurden jeweils 10 ccm Sol mit Elektrolytlösung und Wasser auf 20 ccm aufgefüllt. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit einer L. und N.-Kohlrausch-Brücke bei konstanter Temperatur. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten (K_2SO_4) in der Probe wurde von der spezifischen Leitfähigkeit des Sols abgezogen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1 (Sol A)

Fe_2O_3 — Konzentration = 0,24570 m/l
Cl^- — Konzentration = 0,07048 g Ion/l
Reinheitsgrad (F_2O_3/Cl^-) = 3,568

10 cm³ Sol koagulieren nach Zusatz von 5 cm³ n/50 K_2SO_4-Lösung.

Sol (cm³)	Wasser (cm³)	n/50 K_2SO_4 (cm³)	p_H	K_1-K_2 mhos
10	10	0.0	2.30	.037100
10	9	1	2.31	.037115
10	8	2	2.33	.036421
10	7	3	2.35	.036151
10	6	4	2.37	.035007
10	5	**5	2.40	.033090
10	4	6	2.42	.030850
10	3	7	2.44	.029650
10	2	8	2.46	.028340
10	1	9	2.48	.027030
10	0	10	2.49	.025210

K_1 ist die spezifische Leitfähigkeit des Systems Sol-Elektrolyt.

K_2 ist die spezifische Leitfähigkeit der zugesetzten Kaliumsulfatlösung

Diskussion

Abb. 1 zeigt die Änderung des p_H-Wertes der Proben bei Zusatz von K_2SO_4. Die H^+-Konzentration steigt mit der Elektrolytzugabe. Dieser Anstieg ist bei Sol A weniger ausgeprägt als bei dem reineren Sol B. So ändert sich am Fällungspunkte bei Sol A nach Zugabe von 5 ccm n/50 K_2SO_4-Lösung der p_H-Wert von 2,30 auf 2,40; dagegen bei der Probe B nach 7 ccm n/75-K_2SO_4-Lösung von 3,90 auf 4,80. In beiden Fällen ändert sich von diesen Fällungspunkten an der Kurvencharakter. Die p_H-Wertkurven scheinen bilogarithmischen Charakter zu haben, was auch hier wieder ausgeprägter für die reinere Probe B zutrifft als für A. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit steigendem Kaliumsulfatzusatz kontinuierlich ab. Nur bei Probe A steigt die Leitfähigkeit nach dem ersten Elektrolytzusatz ein wenig an (siehe Abb. 2)

Der Mechanismus der Ladungsneutralisation kolloider Teilchen wurde von verschiedenen Autoren diskutiert. Man nimmt an, daß sich solche Teilchen wie

*) Übersetzt von K. Jäckel (Marburg/L.).

**) Zur vollständigen Fällung erforderliche Kaliumsulfatmenge.

Tabelle 2 (Sol B)

Fe_2O_3 — Konzentration = 0,2475 m/l
Cl — Konzentration = 0,0228 g Ion/l
Reinheitsgrad (Fe_2O_3/Cl^-) = 10,78

0 cm³ Sol koagulieren nach Zusatz von 7 cm³ n/75 K_2SO_4-Lösung.

Sol (cm³)	Wasser (cm³)	n/75 K_2SO_4 (cm³)	p_H	K_1-K_2 mhos
10	10	0	3.90	.002475
10	9	1	4.00	.001974
10	8	2	4.10	.001658
10	7	3	4.20	.001462
10	6	4	4.30	.001387
10	5	5	4.40	.001025
10	4	6	4.60	.000810
10	3	*7	4.80	.000720
10	2	8	5.10	.000568
10	1	9	5.50	.000408
10	0	10	5.90	.000284

K_1 ist die spezifische Leitfähigkeit des Systems Sol-Elektrolyt.

K_2 ist die spezifische Leitfähigkeit der zugesetzten Kaliumsulfatlösung.

z. B. das Eisenoxydhydrat durch bevorzugte H-Adsorption an die Fe-Ionen der Oberfläche aufladen. Weitere Adsorption entgegengesetzt geladener Ionen führt dann zur Ausbildung einer Doppelschicht. Reichen die entgegengesetzt geladenen Ionen gerade zur Besetzung der Teilchenoberflächen aus, so wird deren Ladungszustand

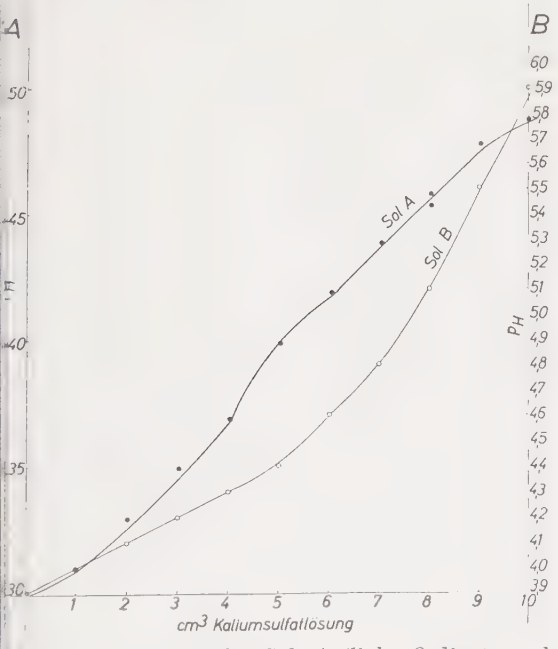


Abb. 1: Der p_H Wert des Sols A (linke Ordinate und des Sols B (rechte Ordinate) in Abhängigkeit vom Zusatz an Kaliumsulfat

*) Zur vollständigen Fällung erforderliche Kaliumsulfatmenge.

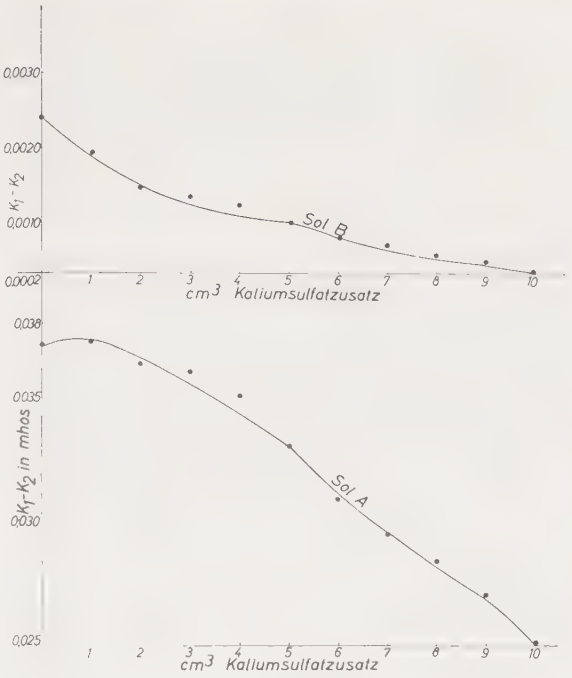


Abb. 2: Elektrische Leitfähigkeit der beiden Sole A und B in Abhängigkeit von Kaliumsulfatzusatz

neutralisiert und damit die Koagulation ausgelöst. Mit der Ladungsneutralisation ist die Abgabe entgegengesetzt geladener Ionen aus der Doppelschicht verbunden. Damit nimmt deren Dichte ab. Dies wurde von Weiser und Mitarbeitern*) experimentell nachgewiesen. Kaliumsulfatzusatz zu Eisenoxydhydrat-Solen erhöht die osmotische Aktivität der Chlorionen. Dieses Bild erklärt den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des Soles, die um so größer wird, je mehr Ionen aus der Doppelschicht für die Ionenleitung verfügbar werden. Wir nehmen an, daß die Leitfähigkeit der kolloiden Teilchen vernachlässigbar ist. Unsere Ergebnisse zeigen aber etwas anderes.

Es ist unmöglich, sich das Ansteigen der Alkalinität des wäßrigen Eisenoxyd-Soles nach Kaliumsulfatzusatz vorzustellen. Soweit beschrieben, ist bei der Koagulation keine Erzeugung von sauren oder basischen Ionen anzunehmen. Ferner kann es möglich sein, daß während der Koagulation des Sols freie Säure vorhanden ist in dem Maße, wie die Fällung der kolloiden Teilchen zur Abnahme der freien Oberfläche führt, die für die Adsorption stabilisierende

*) Weiser, J. Phys. Chem. **35**, 1, 1368 (1931); Ghosh, J. Chem. Soc. **26**, 93 (1929); cf. also Hauser, Chemical Reviews **37** (1935).

der Ionen zur Verfügung bleibt. Anders ausgedrückt, geben die Wasserstoffionen ihre Ladungen an das Oxydhydrat ab und haben selbst die Möglichkeit, sich zu lösen und so die Acidität der Systeme zu erhöhen. Deshalb stimmen unsere Ergebnisse nicht mit dem von verschiedenen Seiten entworfenen Bild der Koagulation überein.

Wir meinen, das Freiwerden von Alkali ist eine Folge des nachstehenden Koagulationsmechanismus. Nimmt die elektrische Ladung teilweise durch Anionenzusatz im Sol ab, so steigt die oberflächliche Adsorptionskapazität der Teilchen für Wasserstoffionen aus dem Medium. So können nun einige aktive Oberflächenzentren, die vorher wegen ihrer hohen positiven Ladung keine Wasserstoffionen adsorbieren konnten, H^+-Ionen aufnehmen. Diese Adsorption von Wasserstoffionen aus dem Sol erhöht die elektrische Ladung der Teilchen. Auf diese Weise wird die Oberfläche kontinuierlich durch entgegengesetzt geladene Ionen entladen und kann erneut Wasserstoffionen aus dem Medium aufnehmen. Diese Wechselwirkung findet solange statt, bis die Oberfläche vollständig mit Wasserstoffionen gesättigt ist, so daß die Anionen schließlich die Ladungsneutralisation und damit die Koagulation bewirken.

Tabelle 2 zeigt, daß die p_H-Änderungen durch den Kaliumsulfatzusatz bei dem reineren Sol B groß sind. Da Sol A bereits genügend Säure enthält, ist die Teilchenoberfläche praktisch mit Wasserstoffionen gesättigt. Deshalb ist die weitere Adsorption von H^+-Ionen bis zur Ladungsneutralisation nicht mehr groß. Interessanterweise enthält Sol A 0,07048 g-Ion Chlorid und 0,005012 g-Ion Wasserstoff, der in der Lösung frei mit der Glaselektrode nachzuweisen war. Nimmt man an, daß die gesamte im Sol vorhandene Chloridmenge zur Peptisation von der Salzsäure stammt, dann müßten auch 0,07018 g-Ion Wasserstoffionen frei in der Lösung vorhanden sein. Davon sind aber 0,065468 g-Ion von dem Oxydhydrat adsorbiert. Ähnliches gilt für Sol B, wo 0,022774 g-Ion die gleiche Menge wäßrigen Oxydes positiv aufladen. Die elektrische Aufladung des Sols A ist also größer als die von B. Die zur Fällung erforderlichen Kaliumsulfatmengen sind aber in beiden Fällen praktisch dieselbe. Das kann nur in der vorgeschlagenen Weise erklärt werden. Danach ist anzunehmen, daß die gesamte Ladung der kolloiden Oberfläche durch adsorbierte Wasserstoffionen und (im vorliegenden Falle) durch einige Chlorionen bestimmt wird.

Zur Klärung des Koagulationsmechanismus, der unserer Ansicht nach nicht mit den Vorschlägen anderer Autoren identisch ist, sind weitere Untersuchungen im Gange.

Zusammenfassung

Frischgefälltes Eisenoxyd wurde gut ausgewaschen, mit Salzsäure peptisiert und durch anschließende Dialyse in Eisenoxydsole verschiedenen Reinheitsgrades überführt. Wasserstoffionenkonzentration und elektrische Leitfähigkeit wurden in Abhängigkeit vom Elektrolytzusatz (Kaliumsulfat) gemessen. Mit steigendem Kaliumsulfatgehalt des Sols sinkt die Wasserstoffionenkonzentration, besonders stark in der Nähe des Koagulationspunktes. Berücksichtigt man die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten im Sol, so nimmt die Leitfähigkeit des Sols mit steigendem Elektrolytgehalt ab. Das weniger reine Sol zeigt nach erstmaliger Kaliumsulfatzugabe einen Anstieg der Leitfähigkeit; weiterer Elektrolytzusatz führt zur normalen Abnahme derselben.

Diese Ergebnisse werden in Hinsicht auf den Koagulationsmechanismus eines wäßrigen Eisenoxyd-Sols diskutiert.

Summary

Hydrous ferric oxide sol of various purities were prepared by peptizing freshly precipitated, well washed hydrous ferric oxide by hydrochloric acid and subsequent dialysis. The changes in the hydrogen ion concentration and the electrical conductivity of the sol by the addition of varying amounts of potassium sulphate, both below and above its coagulation concentration has been investigated. It has been noted that there is a decrease in the hydrogen ion concentration by the addition of potassium sulphate and it becomes rapid near the precipitating concentration of the electrolyte. After taking into account the electrical conductivity of the added electrolyte, there is a regular decrease in the electrical conductivity by the addition of potassium sulphate to the sol. In the case of impure sols, there is first a rise in the electrical conductivity, followed by a regular fall on the addition of increasing amounts of potassium sulphate.

The above results have been discussed with reference to the mechanism of coagulation of the hydrous ferric oxide sol.

Aus dem Institut für angewandte Chemie der Medizinischen Fakultät, Zagreb (Jugoslavien)

Über die analoge Wirkung des Lichtes und der Mercuri-Ionen auf die Zersetzung des Ferrocyanides und des Wasserstoffsuperoxydes

Von Tomislav Pinter und Vinka Karas

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. Mai 1955)

Ganz reine wässerige Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen sind gegen das sichtbare Licht beständig. Das ultraviolette Licht der Wellenlänge 3050 — 3160 Å (1) katalysiert in der wässerigen Lösung die Reaktion

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$

Kistiakowsky (2) fand, daß eine verdünnte Lösung von Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid im sichtbaren Licht stark zersetzend auf wässerige H_2O_2-Lösungen wirkt. Im Dunkeln ist die Zumischung der Blutlaugensalze ohne Einfluß. Wenn aber einmal die Reaktion begonnen hat, dann schreitet sie mit derselben Geschwindigkeit unter völligem Lichtabschluß als Dunkelreaktion weiter. Kistiakowsky gab für diese Erscheinung die wahrscheinliche Erklärung, daß unter dem Einfluß des Lichtes an den Cyaniden eine photochemische Reaktion eintritt, bei welcher sich unbekannte Dunkelkatalysatoren für die Zersetzung des H_2O_2 bilden. Simon und Reetz (3) behaupten, daß der Dunkelkatalysator die Struktur eines Eisenaquopentacyanides

$$[Fe(CN)_5H_2O]'''\text{ und }[Fe(CN)_5H_2O]''$$

besitze.

Die Arbeiten aus unserem Institut (4, 5, 6) sowie diejenigen von Ašperger und Mitarbeiter (7, 8) zeigen, daß das Licht und die Mercuri-Ionen einen ähnlichen Einfluß auf die Zersetzung von Ferrocyanid-Anionen in der wässerigen Lösung ausüben. Nach unseren Arbeiten besteht die Wirkung der Mercuri-Ionen auf wässerige Ferrocyanid-Lösungen in der Bildung des löslichen Berlinerblau. Dieselbe Reaktion verläuft auch unter völligem Lichtausschluß. So lag der Gedanke nicht fern, daß in der Reaktion von Kistiakowsky auch die Mercuri-Ionen einen Dunkelkatalysator erzeugen werden, welcher eine analoge Wirkung jener des Lichtes zeigt. Unsere Experimente bestätigten diese Vermutung.

Wir haben die Experimente von Kistiakowsky wiederholt und konnten alle seine Angaben bestätigen. Unsere Absicht, das Licht durch die Mercuri-Ionen zu ersetzen, verlangte es, unsere Experimente unter vollständigem Lichtausschluß vorzunehmen. Darum haben wir die Zubereitung der Lösungen im Dunkeln ausgeführt. Die Wasserstoffsuperoxydlösung, welche wir verwendeten, war nicht absolut rein, sondern hatte einen üblichen Inhibitor der käuflichen H_2O_2-Lösung.

Bei unseren ersten Versuchen arbeiteten wir mit der Lösung A, welche aus 1 g K-Ferrocyanid in 500 ccm H_2O, und mit der Lösung B, welche aus 0,1 g $HgCl_2$ + 2 ccm konz. HCl in 498 ccm H_2O bestand. Nimmt man anstatt des Wassers eine 1%ige wässerige Wasserstoffsuperoxydlösung, dann entwickelt sich Sauerstoff, wenn man die Lösungen A und B vermischt. Die Inkubationszeit, d. i. die Zeit, die von der Mischung der Lösungen A + B bis zum Beginn der O_2-Entwicklung verging, dauert einige Sekunden. Die Lösung A, zubereitet mit 1%iger H_2O_2-Lösung ohne Lösung B, zersetzt sich nicht im Dunkeln.

Zur quantitativen Prüfung dieser katalytischen Reaktion wurden 0,8446 g K-Ferrocyanid (d. i. 2 m/1000 dieser Substanz) und 0,6584 g K-Ferricyanid (d. i. 2 m/1000 dieser Substanz) in 500 ccm einer 1%igen Wasserstoffsuperoxydlösung gelöst.

Als Lösung B verwendeten wir vier verschiedene Lösungen und zwar a) 0,1 g $HgCl_2$ + 2 ccm konz. HCl in 498 ccm 1%iger H_2O_2-Lösung. In den Lösungen b), c) und d) nahmen wir dieselbe Menge an Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd und variierten nur die Menge von $HgCl_2$, und zwar für b) 0,01 g, für c) 0,001 g, für d) 0,0001 g.

Im Dunkeln wurde die Lösung B der Lösung A zugefügt. Die Inkubationszeit betrug in der ersten Probe 4 min, in der zweiten 6,5 min, in der dritten 15 min und in der vierten 27 min.

Diese Inkubationszeit kann man nicht sehr genau bestimmen. Für die exakte quantitative Prüfung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Wasserstoffsuperoxydlösungen haben wir die Zeiten gemessen, welche unter dem Einfluß von verschiedenen Mercuri-Ionen-Konzentrationen in einem Manometer das gleiche Volumen des Sauerstoffes ergaben. Wir arbeiteten im Apparat nach Wagner, in welchem man bei den klinischen Analysen die CO_2-Mengen mißt, welche durch alkoholische Gärung aus Glukoselösungen entstanden sind.

Trägt man die Zeiten, welche von dem Zeitpunkt der Mischung bis zum Zeitpunkt, in welcher die Quecksilbersäule des Mano-

meters die Marke 1,00 erreichte, gegen die Sublimatkonzentration als Ordinaten auf, dann bekommt man die Kurve, welche in Abb. 1 gezeichnet ist.

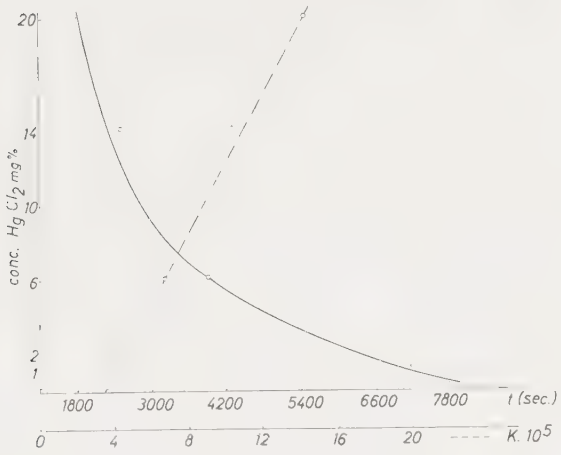


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Konstante $K \cdot 10^5$ der Gleichung [2] (die gerade Linie) und die Abhängigkeit der Zeiten in der Gleichung [1] von der Mercuri-Ionen-Konzentration.

Bei dem Versuch, welchen wir hier reproduzieren, setzten wir zwei Lösungen an. In der Lösung A wurden 0,1689 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$ und 0,1317 g $K_3Fe(CN)_6$ in 100 ccm einer 0,986%igen wässerigen H_2O_2-Lösung gelöst. Die Lösung B hatte in 100 ccm derselben H_2O_2-Lösung immer 0,4 ccm konz. HCl und verschiedene Konzentrationen an Sublimat. Diese waren der Reihe nach 20, 14, 10, 6, 2, 1, 0,2 mg in 100 ccm 0,986%iger H_2O_2-Lösung. Wie schon erwähnt, wurden alle Lösungen im Dunkeln vorbereitet in den Wagner-Apparat gesetzt und das Experiment im Dunkeln ausgeführt. Bei allen Versuchen bestimmten wir die Zeit, in welcher aus 0,5 ccm der Lösung A und 0,5 ccm der Lösung B 0,88 ccm Sauerstoff entwickelt wurden. Das p_H der Lösung war 2,15. Der Apparat befand sich in einem Thermostat bei 30,0° C. Der Barometerdruck betrug 749 mm Hg. Bis zur Entwicklung von 0,88 ccm Sauerstoff vergingen die Zeiten, welche in der Tabelle 1 zusammengestellt sind.

	mg% $HgCl_2$	Zeit in sec.	$K \cdot 10^5$ exper.	$K \cdot 10^5$ ber. nach (2)
1	0,2	7800	3,376	3,470
2	1	7200	3,657	3,907
3	2	6560	4,014	4,35
4	6	3885	6,777	6,639
5	10	2765	9,522	8,825
6	14	2532	10,394	11,01
7	20	1851	14,22	14,29

In der Gleichung für monomolekulare Reaktionen

$$K = \frac{2{,}3}{t} \log \frac{a}{a - x} \qquad [1]$$

bedeutet a die Anfangskonzentration der H_2O_2-Lösung ($a = 9{,}86/34{,}016 = 0{,}2898$ mol H_2O_2 in 1000 ccm). Bei unseren Experimenten war x konstant, und zwar $x = 0{,}06708$ mol H_2O_2 in 1000 ccm. Diese Zahl errechnet sich aus 0,88 ccm Sauerstoff bei 30° C und 749 mm Hg. So ist das Produkt $K \cdot t = \text{konst} = 0{,}2633$ oder $K = 0{,}2633/t$ [1]. Die durch Einsetzung der Zeitwerte in diese Gleichung errechneten K-Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle eingesetzt.

In der Abb. 1 hat die Hyperbel die Gleichung [1]. Durch die eingetragene gerade Linie ist die lineare Beziehung zwischen der Konstante $K \cdot 10^5$ und der Konzentration von $HgCl_2$ in mg dargestellt. Diese Gleichung lautet

$$c = 1{,}83 \cdot K \cdot 10^5 - 6{,}15. \qquad [2]$$

Somit haben unsere Messungen die Beobachtungen von Kistiakowsky und anderen bestätigt, nämlich, daß die Zersetzung des H_2O_2 durch Einwirkung der Mischung der Blutlaugensalze eine monomolekulare Reaktion darstellt. Unsere Versuche zeigen auch, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eine lineare Funktion der Mercuri-Ionen-Konzentrationen ist.

Nach diesen Versuchen, die offensichtlich eine analoge Wirkung des Lichtes und der Mercuri-Ionen auf die Bildung des Katalysators aus der Mischung der Blutlaugensalze, welcher die H_2O_2-Lösung zersetzt, darstellen, interessierte uns, ob diese Analogie noch weiter geht. Kistiakowsky fand, daß die einmal angelaufene Zersetzung des H_2O_2 in Anwesenheit der Mischung von Blutlaugensalzen, welche durch das Licht injiziert wurde, auch im Dunkeln weiterläuft. Wir versuchten nun, ob die durch die Wirkung der Mercuri-Ionen auf dieselbe Mischung der Blutlaugensalze im Dunkeln angelaufene H_2O_2-Entwicklung auch nach der Entfernung der Hg-Ionen weitergeht. Unsere Versuche zeigten, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Zu diesem Zwecke haben wir nach zwei verschiedenen Methoden die Mercuri-Ionen aus der Lösung entfernt und danach zu dem gewonnenen Filtrat H_2O_2-Lösung zugefügt. Einmal haben wir mit H_2S oder mit NH_4OH die Mercuri-Ionen aus der Lösung, in welcher sich schon der Dunkelkatalysator unter dem Einfluß der Mercuri-Ionen gebildet hat, entfernt. Zum Filtrat setzten wir H_2O_2-Lösung zu. Nach einigen Sekunden setzte die Entwicklung des Sauerstoffes ein. Diese Methode schien uns ziemlich umständlich, namentlich weil sich ein Vergleich mit der Blindprobe schwer durchführen läßt. Jedenfalls haben wir auch nach dieser Methode festgestellt, daß nach der Entfernung der Mercuri-Ionen aus der Lösung, in welcher sich unter dem Einfluß derselben ein Dunkelkatalysator gebildet hat, die H_2O_2-Zersetzung nach einer Inkubationszeit weitergeht. (Nach dem Zusatz von Ammoniak ist der p_H-Wert der Lösung auf 8–8.5 gestiegen. Darum wurde er durch einige Tropfen HCl auf p_H 6 vermindert).

In der zweiten Versuchsreihe entfernten wir die Mercuri-Ionen aus der Lösung durch Adsorption an

Proteine, namentlich an Kasein, welches die Mercuri-Ionen praktisch vollständig adsorbiert [6]. In dieser Versuchsreihe führten wir immer zwei Blindproben aus, einmal mit Kasein ohne Mercuri-Ionen und das zweite Mal mit Mercuri-Ionen ohne Kasein. Das eigentliche Experiment bestand, wie in der vorigen Versuchsreihe, in der Bildung des Dunkelkatalysators durch Mercuri-Ionen in einer schwach sauren Mischung des roten und gelben Blutlaugensalzes. (0,0845 g $K_4Fe(CN)_6$ + 0,0658 g $K_3Fe(CN)_6$ + 50 ccm H_2O + 10 g Kasein. Diese Lösung A wurde mit der Lösung B, welche aus 0,01 g $HgCl_2$ + 0,2 ccm konz. HCl + 50 ccm H_2O bestand, vermischt). Bei der gleichzeitigen Beimengung des Kaseins und der Mercuri-Ionen in die Lösung und dann nach 10 min der 3,5 ccm 30%igen H_2O_2 blieb die Reaktion aus. Es entwickelte sich kein Sauerstoff, weil in Abwesenheit der Mercuri-Ionen kein Dunkelkatalysator gebildet wurde.

Im zweiten Versuch haben wir die Lösung A der Lösung B zugegeben. Nach 10 min fügten wir 10 g Kasein zu und schüttelten 5 min. Erst jetzt fügten wir 3,5 ccm 30%igen H_2O_2 zu. Nach einer Inkubation von 2—3 min setzte eine lebhafte Entwicklung des Sauerstoffes ein. In der Blindprobe, welche in der Vermischung der Lösung A mit einer Lösung von 0,2 ccm konz. HCl + 50 ccm H_2O + 3,5 ccm 30% H_2O_2 + 10 g Kasein aber ohne Mercuri-Ionen bestand, blieb die Reaktion aus; es entwickelte sich kein Sauerstoff. Diese Versuche zeigen ganz augenscheinlich die praktisch vollständige Adsorption der Mercuri-Ionen durch Kasein.

Die Bildung des Dunkelkatalysators und die daran gebundene H_2O_2-Zersetzung kann auch zur Demonstration der bekannten großen Adsorbierbarkeit der Mercuri-Ionen auf die Glasgefäßwände dienen (9).

Wir nahmen zwei ganz neue Eprouvetten und setzten in die eine die Sublimatlösung (200 γ/ccm) und in die zweite destilliertes Wasser ein. Nach 4 Tagen verwarfen wir die Sublimatlösung aus der ersten Eprouvette und spülten sie fünfmal mit destilliertem Wasser, welches wir jedesmal gut durchgeschüttelt haben. In die erste Eprouvette gaben wir eine Mischung von 0,1689 g $K_4Fe(CN)_6$ und 0,1317 g $K_3Fe(CN)_6$ in 100 ccm Wasser. Diese Lösung stand in beiden Eprouvetten noch weitere 2 Tage. Nach dieser Zeit fügten wir in beide Eprouvetten 10 ccm 1%iger H_2O_2-Lösung ein. Nach 2—3 min bemerkte man in der ersten Eprouvette die Entwicklung des Sauerstoffes, und die Lösung wurde (was wir nach dem Experiment im Tageslicht bemerkten) schwach gelblich-grün. In der zweiten Eprouvette kam es zu keiner Entwicklung von Sauerstoff. Diesen Versuch betrachten wir als einen weiteren Beweis der verhältnismäßig großen Adsorbierbarkeit der Mercuri-Ionen auf Glasgefäßwände. Diese Versuche bestätigen unsere frühere Beobachtung, daß die adsorbierten Mercuri-Ionen wie die gelösten Ionen in der homogenen Phase wirken. Diese Tatsache läßt sich wahrscheinlich durch die Annahme erklären, daß hier ein Ionen-Austausch erfolgt zwischen den adsorbierten Mercuri-Ionen und Kalium und Wasserstoff-Ionen aus der Lösung.

Zusammenfassung

1. In der von Kistiakowsky beobachteten Reaktion, nach welcher eine belichtete Lösung der Mischung der Blutlaugensalze das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, kann das Licht durch die Mercuri-Ionen ersetzt werden. Die Reaktion ist erster Ordnung, und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist linear proportional der Mercuri-Ionen-Konzentration.

2. Analog der Wirkung des Lichtes ist auch der im Dunkeln durch die Wirkung der Mercuri-Ionen gebildete Katalysator nach der Entfernung der Mercuri-Ionen wirksam.

3. Durch Kasein werden praktisch alle Mercuri-Ionen aus der Lösung entfernt.

4. Die auf die Glasgefäßwände adsorbierten Mercuri-Ionen wirken katalytisch ganz gleich wie die Mercuri-Ionen in homogener Lösung.

Schrifttum

1) Urey, H. C., L. H. Dawsey und F. O. Rice, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1371 (1929).

2) Kistiakowsky, Wl., Z. phys. Chem. **35**, 431 (1900).

3) Simon und Reetz, Lieb. Ann. **485**, 73 (1931).

4) Pinter, T., Farm. Vjesnik, **32**, 900 (1933); Chem. Zbl. **1934**, I, 1169.

5) Pinter, T., Farm. Vjesnik, **30**, 923 (1940); Chem. Zbl. **1941**, I, 1708; C. A. **37**, 2303 (1943).

6) Pinter, T., D. Taškovska und V. Karas, Biochem. Z. **325**, 239 (1954).

7) Ašperger, S., Trans. Faraday Soc. **48**, 617 (1952).

8) Ašperger, S., I. Murati and O. J. Čupahin, Chem. Soc. **1953**, 1041.

9) Stock, A .und F. Cucuel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 122 (1934).

From King's College, University of London

The Liesegang Phenomenon

IV. Reprecipitation from ammonia peptised sols

By A. Packter

With 8 figures

(Eingegangen am 2. Mai 1955)

A. Introduction

Previous work (1, 2) has shown that sol protection (by adsorption) and diffusion are important factors in rhythmic precipitation in gel media; and the spacing (k) in the geometric law relation $x_n = ak^n$, is related to the initial concentration (C_o) of the diffusing cation according to the equation, $(k - 1) = A + B/C_o$, where the constant 'A' is a measure of this former effect. When any one of the reacting ions is removed from the system by adsorption or complex formation, an increase in A should follow.

This effect has been studied in the present paper with silver and copper salts complexed by ammonia, by means of a new indirect technique. In the methods (1) hitherto used for study of the Liesegang phenomenon, clear precipitation has generally been modified by excess of the diffusing ion, and the new technique eliminates this factor. The precipitate formed by reacting equivalent amounts of anion and cation is peptised by excess ammonia leading to a transparent sol in the gel medium; and rhythmicity is then observed by diffusion of acetic acid into the set gel.

The results obtained demonstrate that the spacing relation $(k - 1) = A + B/C_o$ is a general law, also obeyed for the systems rhythmically precipitated in this way; where C_o is now the initial concentration of the diffusing acid, and A represents the peptising effect of ammonia for the metal salt. Many substances hitherto leading to unclear stratified systems now give a well-defined rhythmicity over a wider range of conditions, that can be investigated with a higher degree of accuracy. In addition it is now possible to examine quantitatively by precipitation methods the effect of excess of ion on the precipitation in gel media. Whereas a small excess (of about 20 %) of cation results in immediate flocculation, A decreases gradually on addition of excess anion according to a Freundlich relation.

Addition of organic anions to the gel medium increases its protecting power still further, and the Liesegang phenomenon can by this means be followed over a very wide range of sol concentrations. A increases with the concentration of these protecting agents according to the same type of Freundlich relation previously noted for peptisation by ammonia.

B. Experimental

I) Sols in aqueous solution

In a previous work (2) we have investigated the peptisation of silver and copper salts by ammonia, and the stability of the equivalent sols in presence of excess of the reacting ions: these studies are now extended to the stability of the ammonia peptised equivalent sols to acetic acid.

1. *Experimental Technique*

Solutions of acetic acid are added to equal volumes of an aqueous suspension of the equivalent sol 'completely peptised' by ammonia. (Complete peptisation occurs when a system stable for > 24 hours is obtained, which shows no visible light scattering or turbidity, and no variation in colour during this period.) The effects of ammonia and gelatine on the sol stability has been examined.

The onset of turbidity in these systems generally occurs within a very narrow time limit (e.g. 1 sec in 1000 secs) and coagulation concurrent with optimum turbidity has been determined visually. The sol stability is defined as t, the time of coagulation, between the mixing of the solutions and the appearance of the optimum turbidity (3).

2. *Results*

a) The stability of ammonia peptised equivalent sols to acetic acid

The stability of the sols, as measured by t (in secs) decreases markedly with fall in the free ammonia concentration (C_{NH_3}).

$C_{NH_3} = C^*_{NH_3} - C_{HAc}$, where $C^*_{NH_3}$ is the initial ammonia concentration (leading to complete peptisation) and C_{HAc} that of the added acetic acid.

The following relation is obeyed for the silver and copper salt systems investigated:

$$\log_{10} t = F\,(C_{NH_3} - C'_{NH_3})/C_s \ldots . \qquad [1]$$

(Refer to Fig. 1 for silver oxalate systems.) C_s is the sol concentration (all C values being expressed in gm. equiv. per lit); and C'_{NH_3} represents the value of C_{NH_3} at $t = 1$ sec (rapid coagulation).

F is a constant that varies with C_s according to a relation,

$$F = \beta \left(\frac{1}{C_s}\right)^n \ldots . \qquad [2]$$

where β, n are constants for the metal salt.

The protecting effects of ammonia for a particular metal salt are expressed in terms of the 'peptisation ratio', where $P.R = C^*_{NH_3}/C_s$ (2). At values of C_{NH_3}/C_s of about 60 – 80 % of the peptisation ratio, the stability of the acetic acid treated sols is still very high and much greater than that observed for the salt peptised by direct addition of the same amount of ammonia. This result indicates that the reprecipitation from a peptised sol is less readily attained, due to the initial formation of a very stable ammonia complexed metal salt sol (2). The addition of gelatine further decreases the value of C_{NH_3}/C_s and enhances the stability. (Refer to Fig. 1). There may be furthermore a slight increase in F between 0.5 – 1.0 % gelatine.

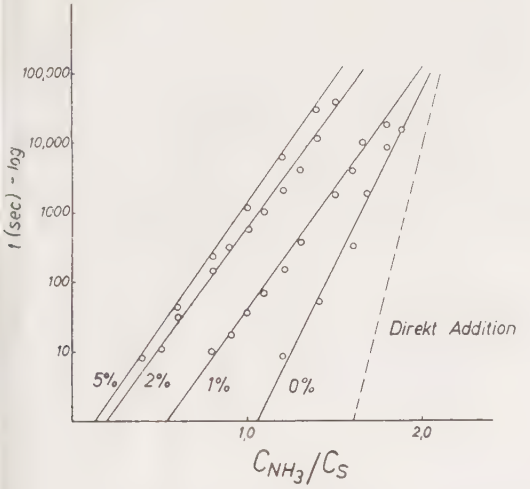
Values of C_{NH_3}/C_s and F for the metal salts examined are presented in Table I, together with the corresponding peptisation ratios.

High F and low C_{NH_3}/C_s values denote high stability of the peptised sols. The silver oxalate sols are especially stable to acetic acid.

Table 1.

The stability of ammonia peptised $N/200$ silver and copper salts to acetic acid (20° C).

	F (0,5—5,0 % gelatine)	C_{NH_3}/C_s No gelatine	0,5%	1,0% gelatine	2,0%	5,0%	$P.R.$ No gelatine	5,0% gelatine
ilver oxalate	3.0	0.98	0.80	0.60	0.16	0.08	2.0	1.6
chromate	9.0	1.80	1.60	1.50	1.46	1.42	2.5	2.0
arsenate	0.9	4.4	4.2	4.0	3.8	3.6	5.0	4.7
chloride	0.2	22.0	22.0	22.0	22.0	20.0	25.0	24.0
opper pyridine thiocyanate	2.0	2.2	0.1	0.05	<0.05	<0.05	4.0	2.2



ig. 1. Reprecipitation of $M/400$ Silver Oxalate from mmonia Peptised Sols (20° C). Variation in Stability with Ammonia-Silver Concentration Ratio

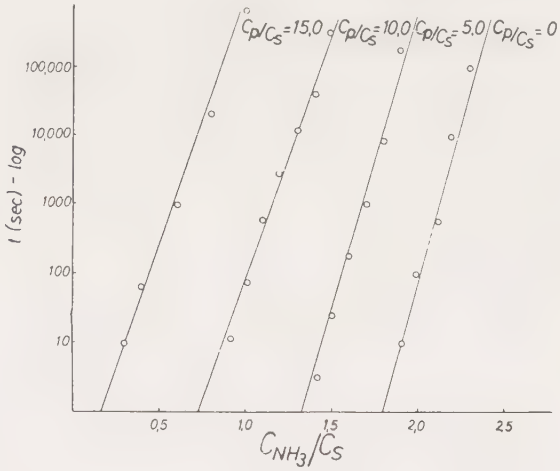


Fig. 2. Reprecipitation of $M/400$ Silver Chromate from Ammonia Peptised Sols — Addition of Ammonium Glutamate — Variation in Stability with Ammonia-Silver Concentration Ratio

It is seen that although the values of $_{NH_3}C_s$ for the silver salts decrease in the rder, chloride ≫ arsenate > chromate > xalate — i.e. directly as their solubility roducts in water, they are in no way elated to the results expected from appli- ation of mass-action laws to the metal salt mmonia interaction.

Protection by ammonia plus organic anion

We have shown in an earlier work (3) hat silver and copper salts may be peptised alkaline solution by many organic nions; and similar results have been obser- ed with lead salts. The addition of the odium or ammonium salts of organic acids o the ammonia peptised sols indeed leads o a further increase in stability. (Refer to ig. 2). The values of the constant F (of quation [1]) remain constant while the $_{NH_3}/C_s$ ratios for rapid coagulation decrea- e with the concentration (C_p) of the dditional protecting agent.

Beyond some limiting concentration C_p*, he sols will remain stable for > 24 hrs even on complete neutralisation of the peptising ammonia. We have found that C_p*$/C_s$ for a particular organic anion corresponds to the peptisation ratios obtained for the direct addition of these protecting agents (3); the results demonstrate a combined peptising effect of both ammonia and organic anion (the acetate ion formed has negligible peptising power at the low concentrations present).

C_{NH_3} decreases with (C_p/C_s) according to a relation,

$$\Delta C_{NH_3} = K\,[C_p/C_s]^m \ldots\ldots \qquad [3]$$

The amino-acid anions alone peptise silver salts appreciably at low C_p/C_s values; and for all the organic anions examined, the protecting power is greatest for the oxalate, and decreases in the order observed for ammonia; i. e.

oxalate > chromate > arsenate ≫ chloride (3).

Copper salts, on the other hand, are peptised by a great variety of organic anions, at low C_p/C_s ratios (3, 4).

II. *Precipitation in gel media*

In this work, the precipitate formed from equivalent concentrations of the reacting ion is fully peptised in the liquified gel (at 60° C); and reprecipitation is now affected by diffusing into the set gel a third reagent which gradually neutralises the complexing material.

Silver, copper, cobalt and nickel salts are dispersed in ammonia (amines or ethanolamines) in 5% dialysed gelatine suspensions, and reprecipitation is carried out by addition of acetic acid.

(The technique may be also applied to lead salts in gelatine or agar gels. These are dispersed in a large excess of caustic soda, or sodium tartrate, and reprecipitated by addition of hydrochloric acid.)

1. *Experimental Technique*

$\frac{m}{200}$ Silver Chromate System.

To 80 c.c. of distilled water containing 5 gm dialysed gelatine and warmed to 60° C, are added 10 c.c. $\frac{M}{20}$ K_2CrO_4 solution, followed by 1.0 c.c. 5 n NH_4OH, and then 1.0 c.c. m $AgNO_3$, in that amount of distilled water to complete the volume of the dispersion to 100 c.c. When cool and set, in test tubes, 1 c.c. of acetic acid at various concentrations is added and diffusion allowed to continue for periods of 1 to 3 days.

Rhythmic precipitation is studied by measuring in a cathetometer the distance between respective rings; the value of k was obtained from an average of at least ten rings.

The diffusion of acetic acid into the ammonia treated set 5% gel, and the concentration of free ammonia along the diffusion path has been studied as in a previous work (1).

2. *Results*

a) Reprecipitation from the ammonia peptised sol

Silver, copper, and lead salts are precipitated as a series of well-defined discs or spirals, separated by layers of clear sol. The spacing coefficients can now be determined with an accuracy of one to two per cent.

Although the diffusing acid concentration is varied between 5 n and 0,2 n and is always present (at the origin of diffusion) in excess of the ammonia concentration (0.02 — 0.10 n), we have found that at the position of the last ring, an appreciable free ammonia concentration $(C_{NH_3})_g$ is present, which is independent of the initial concentration of the acetic acid, and of the time of diffusion. (Compare (1)). The values of $(C_{NH_3})_g/C_s$ found by analysis of the sliced gel are very close to the values of C_{NH_3}/C_s found for the corresponding aqueous suspension at rapid coagulation ($t = 1$ sec), and are compared in Table 2.

Table 2.

Precipitation in 5% gelatine gels. Free ammonia concentration at rapid coagulation ($n/100$ systems)

	$(C_{NH_3})\ g/C_s$	C_{NH_3}/C_s
Silver oxalate	c 0.1	0.08
chromate	1.5	1.42
arsenate	4.0	3.4
chloride	25.0	20.0
Copper pyridine thiocyanate	c 0.1	< 0.05

α) Effect of Concentration of Diffusing Acid. In all cases the spacing varies with the initial acetic acid concentration (C_o) according to the relation,

$$(k - 1) = A + B/C_o \ldots\ldots \quad [4]$$

The data for typical silver, copper and lead salts are presented in Figs. 3 a — c.

(Refer also to (4)).

The position of the first ring, x_n, follows the relation,

$$x_n = ak = KC_o \cdot k \ldots\ldots \quad [5]$$

(Refer to Fig. 4).

(over the concentration range, $C_o = 0{,}2 - -1{,}0$ n).

β) Effect of the Sol Anion. The values of A vary with the concentration and nature of the precipitated salt. The results are summarised in the following table.

Table 3.

A values for silver salts in 5% dialysed gelatine gels

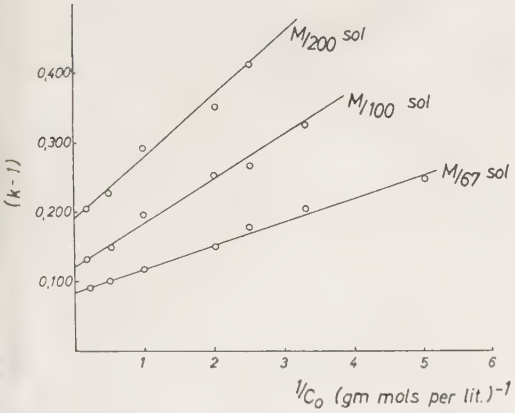
	$\frac{n}{200}$ sol	$\frac{n}{100}$ sol	$\frac{n}{50}$ sol
silver oxalate	> 0.250	0.190	0.120
chromate	0.041	0.016	0.012
phosphate	—	—	0.006
arsenate	0.018	0.009	< 0.005
chloride	< 0.005	< 0.005	< 0.005

Generally A varies with the sol concentration, C_s, according to the relation,

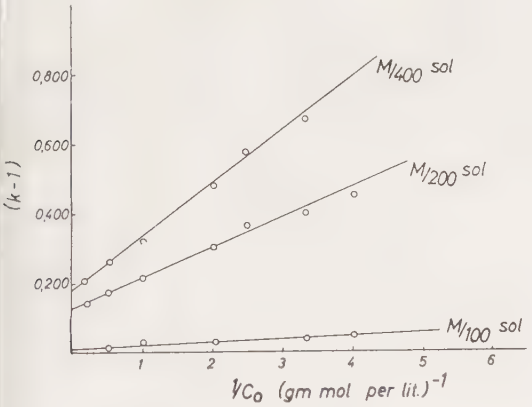
$$A = \gamma \left(\frac{1}{C_s}\right)^n, \ldots\ldots \quad [6]$$

where γ and n are constants.

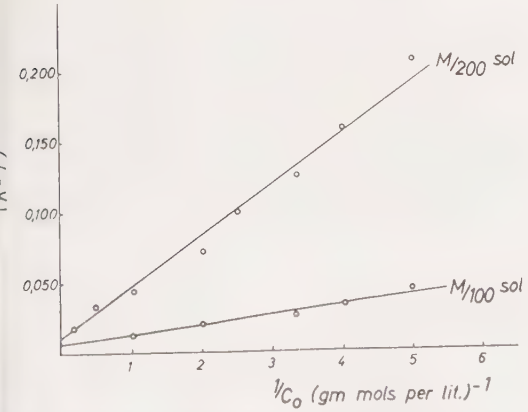
For a given C_s, A is greatest for the salt most readily peptised with ammonia, and increases in the inverse order to the peptisation ratio.



ig. 3a. Indirect Precipitation of Silver Oxalate in % Gelatine Gels. Variation in Spacing with Acetic Acid Concentration



ig. 3b. Indirect Precipitation of Copper Dipyridine hiocyanate in 5 % Gelatine Gels. Variation in Spacing with Acetic Acid Concentration



g. 3c. Indirect Precipitation of Lead Iodide (Basic) 1% Agar Gels. Variation in Spacing with Hydrochloric Acid Concentration

γ) Excess of the Reacting Ions.

sing the new technique, we can now vestigate quantitatively the effect of xcess of one of the reacting ions.

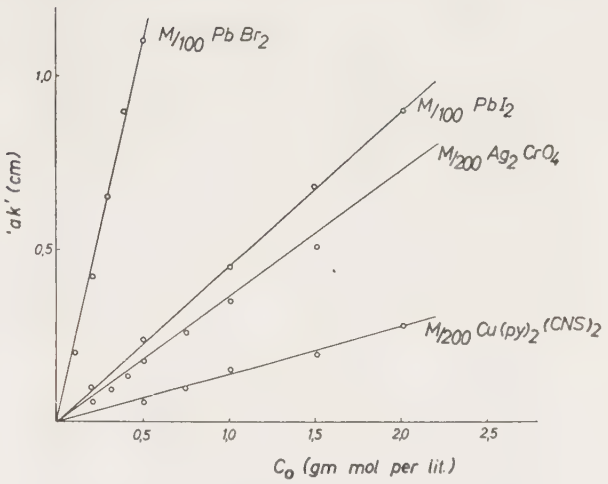


Fig. 4. Indirect Precipitation in Gels. Variation in Position of the First Ring with Diffusing Acid Concentration

Whereas excess Ag^+ ions leads to complete flocculation in all the silver salt systems, at a silver/anion concentration ratio greater than 1,2—1,3, in the same way as observed in aqueous suspensions (2), excess anion leads to gradual flocculation. The decrease in spacing has been followed for a number of silver salts (refer to Fig. 5), as a function of anion cation ratio C_Q/C_R. B remains constant with increasing C_Q/C_R, while A decreases according to the relation (verified in fig. 5 A).

$$A = A_o - K\,(C_Q)^n, \ldots\ldots \qquad [7]$$

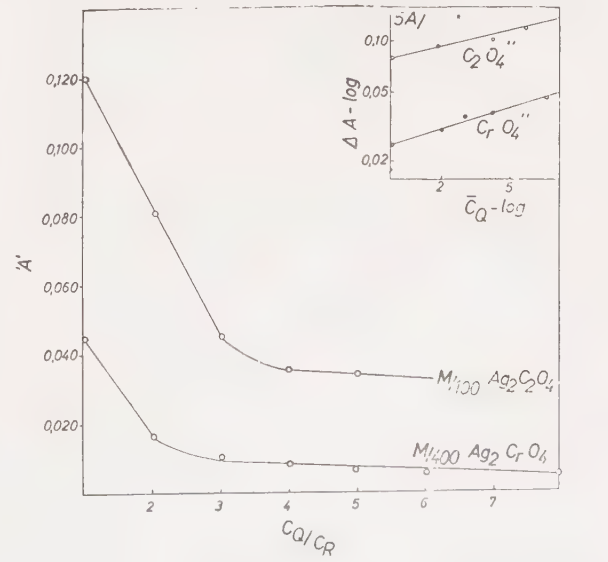


Fig. 5. Indirect Precipitation of Silver Salts in 5% Gelatine Gels. Variation in Spacing with Excess Anion-Cation Concentration Ratio

where K and n are constant. C_Q is the excess anion and A_o the value of A found for the equivalent sol.

The flocculating effect of the excess anion is slightly greater for the chromate than for the oxalate, as indicated by the higher value of n. In both cases, n is found to be smaller than unity, demonstrating the relatively low flocculating effect of the anion. The flocculation observed is the result of displacement of ammonia by the anion.

b) Protection by ammonia plus organic anions

The addition of organic anions to the ammonia peptised sols in the set gel leads to an increase in the values of both the spacing coefficient (k), and of 'ak', the distance of the first ring from the origin of diffusion.

Since rapid coagulation occurs at lower C_{NH_3}/C_s concentrations (refer to Fig. 2) the acetic acid must diffuse a greater distance before a ring is formed. In fact the increase in 'ak' is independent of C_o, the initial concentration of acetic acid at $C_o = 0.2 - 2{,}0$ N, and varies with C_p according to a Freundlich type of relation,

$$\Delta (ak) \quad K (C_p/C_s)^m \ldots\ldots \qquad [8]$$

(where K, m are constants for a particular system — refer to Fig. 6); and this equation is similar to that for the decrease in C_{NH_3} for the corresponding aqueous suspension. (Refer to Section I B).

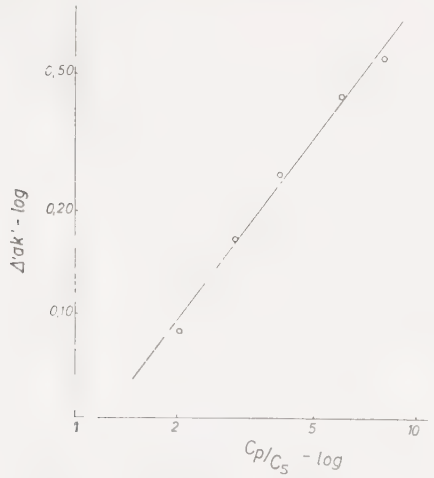


Fig. 6. Indirect Precipitation of M/200 Silver Chromate in 5 % Coignet Gelatine Gels. — Addition of Sodium Citrate. — Variation in the Position of the First Ring with Citrate-Silver Concentration Ratio

Both scales logarithmic

The spacing coefficients in turn vary with the initial concentration (C_o) of the diffusing acetic acid according to the relation ($(k - 1) = A + B/C_o$). Increasing C_p maintains B constant, while A increases up to very high values.

α) Variation in the Sol Anion. The increase in A has been compared for a series of silver salts reprecipitated in the presence of various organic anions. The results for the addition of sodium citrate are presented in Fig. 7, and are typical of all the systems examined. At any C_p/C_s value, the increase in A runs parallel with the order of peptisation previously observed in the alkaline aqueous suspension.

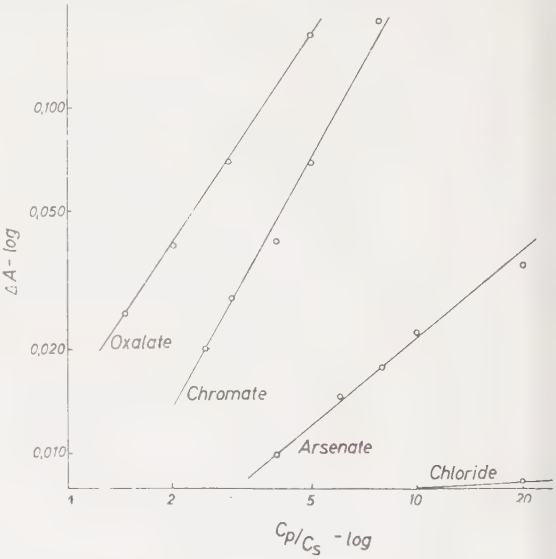


Fig. 7. Indirect Precipitation of N/100 Silver Salts in 5 % Gelatine Gels. Variation in Spacing with Citrate-Silver Concentration Ratio

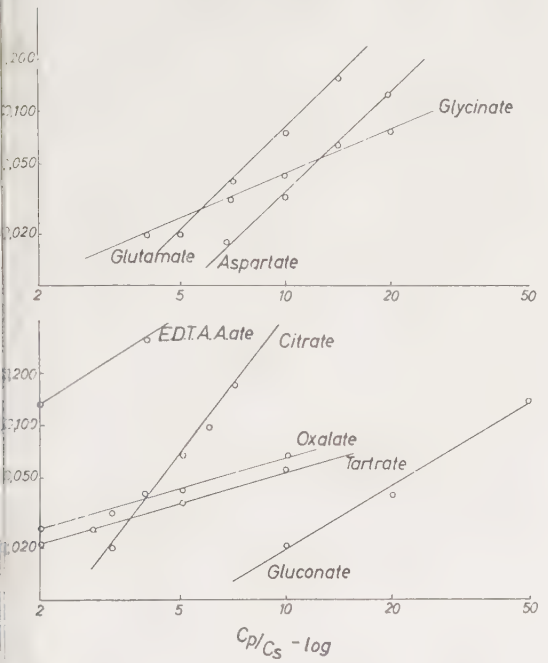
β) Structure of the Protecting Agent. For any particular value of C_s, the increase in A for any salt is determined by the structure of the protecting agent, and varies C_p/C_s according to the relation,

$$\Delta A = \alpha (C_p/C_s)^n \ldots\ldots \qquad [9]$$

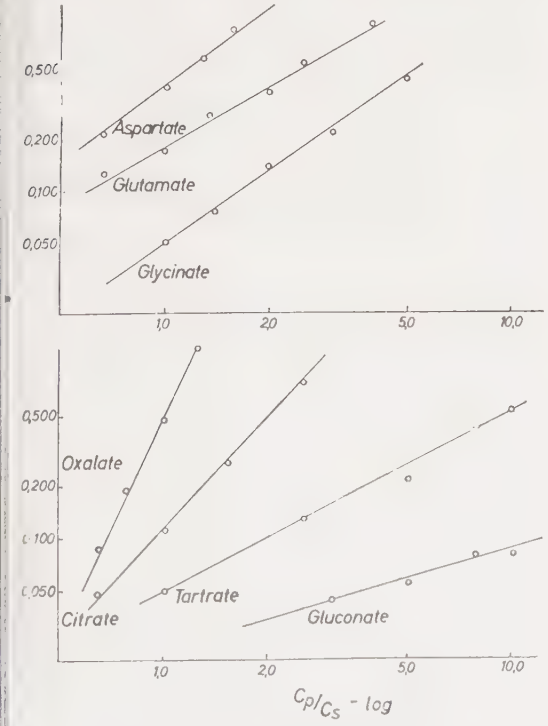
α and n are constants, and α is the value of ΔA at $C_p/C_s = 1$.

The constant A may reach very high values (> 0.500) even for the more concentrated sols, but the optimum spacing attained in certain systems, however, may be limited by other factors. Beyond some particular C_p/C_s ratio ($C_p{}^*/C_s$), the rate of crystal growth is greatly reduced, and in such completely peptised system no ring of precipitate or scattered crystals is observed even at > 24 hrs diffusion.

The results for typical silver, copper and ead salts are presented in Figs. 8 a — c. The M/100 PbI_2-system is peptised by



ig. 8a. Indirect Precipitation of M/200 Silver Chroate in 5 % Coignet Gelatine Gels. Variations in Spacing with Anion-Silver Concentration Ratio



g. 8b. Indirect Precipitation of M/100 Copper pyridine Thiocyanate in 5 % Gelatine Gels. Variation n Spacing with Anion Copper Concentration Ratio

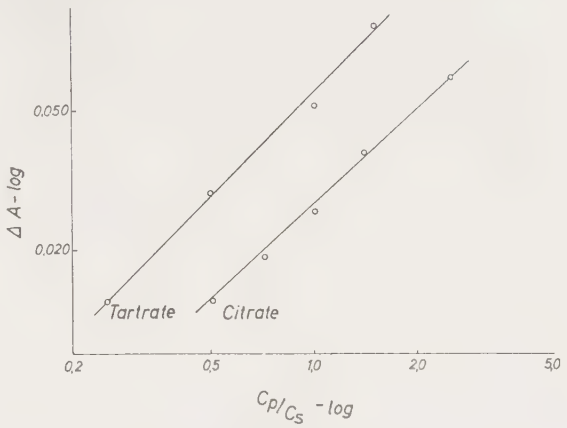


Fig. 8c. Indirect Precipitation of M/100 Lead Iodied in 1 % Agar Gels. Variation in Spacing with Anion — Lead Concentration Ratio

0,10 N NaOH in 1 % agar gels). Generally the increase in A at any C_p/C_s value runs parallel with the peptisation of the corresponding aqueous suspension. In the case of amino-acids (with silver salts) the observed ΔA values are lower than those to be expected from the results in aqueous solution (3), indicating that part of the protecting agent may be absorbed by the gel medium. Copper salts in alkaline solution are generally the more readily peptised by organic anions.

C. Discussion

Two main theories have been hitherto proposed to account for the Liesegang phenomenon. The supersaturation hypothesis of Ostwald (6), supported mainly by v. Hook (7), postulates that the material formed from the metathesis is initially present as a metastable supersaturated solution, and only precipitates after a high 'supersolubility product' has been reached. Withdrawal of the cation by gel medium or other protecting agents allows a higher total concentration of this ion to react with the anion before precipitation occurs. Dhar and Chatterjee (8), on the other hand, proposed a coagulation hypothesis, according to which the insoluble material is first produced as a gelatine protected colloidal dispersion that is in turn coagulated by excess of the diffusing ion. The quantitative data presented by the author in previous papers (1, 2) to confirm this theory is substantiated in this work.

According to a mass-action hypothesis one would expect the peptisation ratios for a series of metal salts dissolved by ammonia to follow the order of their solubility in

water, but the results presented in Table 1 are not related in any simple way with the values estimated from application of the law to the equilibrium,

$$MX + 2NH_3 \rightleftharpoons (M.2NH_3)^+ + X^-$$

Indeed, for certain copper salts, the ammonia metal ion concentration ratios for complete 'solution' are not stoichometric and increase with rise in the anion concentration (2). The data indicates that, in fact, peptisation by ammonia is caused by complex formation with the insoluble metal salt, as proposed by Dey (9), rather than with the metal cation. The complex salt sol is in turn further stabilised by adsorption of ammonia and alkaline gelatine, and is extremely stable to neutralisation and coagulation by acetic acid.

In the methods hitherto used for study of the Liesegang phenomenon, clear precipitation has generally been modified by the coagulation effects of excess of the diffusing cation (1, 2, 3, 5); the new techniques eliminate this factor. We may indeed demonstrate by actual precipitation experiments that when the cation-anion ratio is greater than 1,2, an immediate flocculation is observed. The effect of excess anion is also readily followed, using the new technique (Refer to Fig. 5): the flocculation observed is related to the preferential adsorption of excess anion on to the positively charged sol.

Furthermore, by protecting the metal salt sol with ammonia and organic anion, very wide spacing can be observed, and many substances that have generally led to unclear stratification or very close spacing in gelatine can now be investigated over a wide range of conditions with a higher accuracy.

In all cases, the spacing follows the same relation, previously observed in systems precipitated by diffusing cation or anion (1),

$$(k - 1) = A + B/C_o:$$

and this is now demonstrated as a general law for rhythmic precipitation. For the indirect technique, C_o is now the initial concentration of the diffusing acetic acid, B/C_o represents the contribution due to diffusion effects; while A is determined by the peptising effect of the ammonia on the metal salt, and for silver salts increases in the order, chloride $\ll$ arsenate $<$ chromate $<$ oxalate.

A definite meaning can now also be given for the constant 'a' in the geometric progression law, $x_n = ak^n$; since the first ring now appears, after a region of peptised sol, at a definite distance 'ak' from the origin of diffusion. At the high concentration of acetic acid attained at the top of the gel, this reagent is acting as a peptiser of the sol. The first ring is only formed after diffusion for a certain distance, which is proportional to the initial concentration of the acid.

Addition of organic anions leads to a further increase in both 'a' and 'k'. The protecting power of the gelatine is raised, and the constant A may be increased to very high values. Rapid coagulation at the position of each new ring occurs at lower free ammonia-metal salt sol concentration ratios, and a higher concentration of acetic acid must reach the plane of precipitation. This leads to an increase in A, where ΔA varies with the concentration of protecting agent (C_p) according to the relation developed theoretically in an earlier work for complexing by ammonia (2) —

$$\Delta A = a\,(C_p/C_s)^n.$$

For a particular metal salt, the constant 'a' is directly related to peptising power of the organic anion, which depends in turn mainly on its chemical structure. The insoluble silver salts are protected by alkaline solutions of gelatine and amino-acids due to adsorption on to the sol surface through undissociated amino groups: other organic anions are less efficient peptisers. Copper salts, however, are protected by most of the smaller organic anions, especially where adsorption can occur through two adjacent carboxyl or carboxyl and amino groups (3).

Acknowledgements

This work was carried out during a period of postgraduate research, 1951—53, at King's College, University of London. I wish to acknowledge the helpful discussion and advice of Dr. R. Matalon, together with whom, the new reprecipitation technique was developed.

Summary

The present work demonstrates that the development of clearly defined rhythmic precipitation is intimately related to the stability of the sol prior to precipitation. The factors affecting the stability of ammonia peptised metal salt sols have been analysed; and a new technique developed for study of the Liesegang phenomenon. Excess of the reacting ions cause flocculation and blurred rings: on the other hand, the spacing coefficient is shown to increase in the presence of peptisers for the precipitated substance.

Zusammenfassung

Die Ausbildung von klar definierten Ringen (rythischen Fällungen) ist — wie gezeigt wird — eng it der Stabilität des Soles vor Fällung verknüpft. e einzelnen Faktoren, die diese Stabilität von NH_4-ptisierten Metallsalz-Solen beeinflussen, werden anasiert, ferner eine neue Beobachtungstechnik für iesegang-Ringe entwickelt. Überschuß reagierender nen verursacht Flockung und verwaschene Ringe, dererseits wächst der Ringabstand bei Gegenwart m Peptisator für die zu fällende Substanz.

References

1) Matalon, R. and A. Packter J. Colloid Sci. **10**), p. 46 (1950).

2) Packter, A., J. Colloid Sci. (in print) (1955).

3) Packter, A. and R. Matalon, Discussions Faraday Soc. (in print.) (1954).

4) Packter, A., Thesis (London 1953).

5) Veil, S., Les Periodicités de Structure (Paris 1935).

6) Ostwald, Wi., Z. physik. Chem. **27**, p. 265 (1897).

7) v. Hook, A., J. Phys. and Colloid Chem. **42**, p. 1192 (1938).

8) Dhar, N. R. and A. C. Chatterjee, Kolloid-Z. **31**, p. 15 (1922).

9) Dey, A. K., J. Colloid Sci. **3** (5), p. 473 (1948).

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt (Biochemische Abteilung) der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

Oberflächenuntersuchungen an Quarz und Germaniumdioxyd

Von Leonhard Miller

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Mai 1955)

Der Quarz, der einerseits durch den aborgebrauch von Quarzglasgefäßen als emisch inert bekannt ist, hat andererseits ach den Ergebnissen der Staublungenforhung von allen im Bergbau vorkommenn Stäuben die höchste Silikosegefährhkeit. In diesem Zusammenhang interssiert die physikalisch-chemische Eigenart r Quarzoberfläche, und es wurden zur erbreiterung des am Quarz gewonnenen ildes auch analoge Messungen an der entprechenden Verbindung des Germaniums macht, dessen weitgehende Ähnlichkeit it dem Silizium seit der Bestätigung der assischen Voraussagen Mendelejeffs kannt ist.

Es hatte sich gezeigt, daß beim Quarz e sehr fest an der Oberfläche haftende asserschicht von großer Bedeutung für s Adsorptionsvermögen von Ammoniak (1), diese Messungen wurden auch auf s GeO_2 ausgedehnt. Die Ammoniakbsorption, der an diesen sauren Oberächen eine salzartige Bindung zugrunde gen dürfte, erwies sich als empfindlicher st für den jeweiligen Zustand der Oberäche. In der vorliegenden Untersuchung teressierte vor allem der quantitative Zumenhang der durch thermischen Abbau it über 100° C bestimmten Wasserschicht rerseits und das durch diesen Abbau rminderte Adsorptionsvermögen anderseits. Zur Prüfung des Unterschiedes wischen kristallinen und nichtkristallinen O_2-Oberflächen wurden auch Aerosil- nd Silikagelproben untersucht. Die bei esen Versuchen erwiesene Wichtigkeit r Wasserbelegung für die Adsorption legte es nahe, auch ihren Einfluß auf die CO_2-Adsorption zu untersuchen, um damit die von Claeys und Quinot (2) behauptete Bildung von Carboxylgruppen an der Quarzoberfläche zu prüfen.

Weiter wurde die Frage gestellt, ob sich statt der OH-Gruppen an der Oberfläche durch Schwefelwasserstoffadsorption SH-Gruppen bilden können. Die mehr oder weniger erhöhte NH_3-Adsorption auf der Schwefelwasserstoffvorbelegung wurde als Hinweis auf die Bildung derartiger SH-Gruppen betrachtet.

Versuchsanordnung

Es wurde eine kombinierte Adsorptions- und Desorptionsapparatur verwendet. um die Oberflächenvorgänge lückenlos zu erfassen.

Der Adsorptionsteil, Abb. 1, rechts, bestand aus einer Gasbürette, die gleichzeitig als der eineSchenkel eines Manometers M_2 funktionierte. Aus dieser Gasbürette wurden die zu adsorbierenden Gasdosen in das Adsorptionsgefäß aus Quarzglas A gegeben.

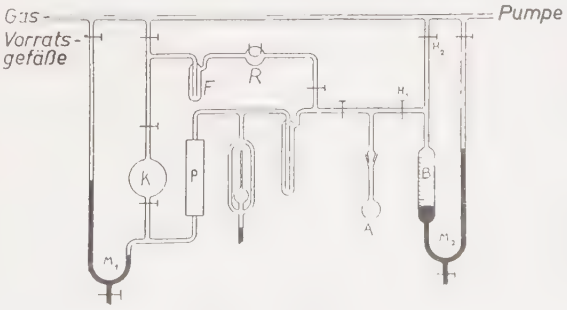


Abb. 1. Apparatur

Für den Desorptionsteil, Abb. 1, links, diente die von Eucken und Hunsmann (3) verwendete Apparatur als Vorbild. Die Hartglas-Hg-Diffusionspumpe P saugte die bei verschiedenen Temperaturen von der Probe in A desorbierten Gase und Dämpfe in das Gas-Sammelgefäß K, wobei der Druck dieses Gases am Manometer M_1 abgelesen werden konnte. Das desorbierte Gas konnte durch die verwendete Pumpe bis etwa 20 Torr gestaut werden, ohne durch die Pumpe zurückzuschlagen. Die gasförmigen Abbauprodukte konnten dann zur eingehenden Untersuchung durch das Kreislaufsystem gepumpt werden, das sich ergab durch Anschluß der Ausfrierfalle F und des Rohres mit der Pt-Glühspirale R.

Substanzen

Es wurde zunächst Quarzmehl untersucht, das von der Dörentruper Quarzsand- und Kiesverkaufsgesellschaft bezogen wurde.

Der Rückstand nach Abrauchen mit Flußsäure betrug einige Zehntel Prozent und schien zunächst ausreichend niedrig für Oberflächenuntersuchungen zu sein. Es zeigte sich aber dann, daß diese Verunreinigungen wahrscheinlich von Tonmineralien herrühren dürften, die sich beim Erhitzen zersetzen und eine zu hohe Wasserdesorption von der Quarzoberfläche vortäuschen. Wurde nämlich der im Vakuum geglühte Quarz gekocht, bei 100° C im Vakuum getrocknet und dann das Gas gesammelt, das beim Erhitzen auf die gleiche Glühtemperatur entstand, so war diese Gasmenge wesentlich kleiner als beim ersten Ausheizen. Die Adsorptionskapazität für NH_3 wurde dagegen wieder hergestellt. Dies zeigte sich, wenn man die Adsorptionsisothermen des rohen, bei 100° C getrockneten Quarzes verglich mit der des geglühten, gekochten und wieder bei 100° C getrockneten Quarzes. In einem Orientierungsversuch wurde auch gefunden, daß Kaolin, der auf 500 Grad erhitzt wurde, durch dreistündiges Kochen das zwischen 100 und 500 Grad abgegebene Wasser nur zu 3,1% wieder aufnahm. Um solche Komplikationen zu vermeiden, wurde brasilianischer Bergkristall, der in großen, glasklaren Stücken von der Firma Heraeus bezogen wurde, in der Stahlkugelmühle vermahlen und das dabei abgeriebene Eisen mit Salpetersäure gelöst. Die spez. Oberflächen der verwendeten Proben waren 4,1 bzw. 7,8 m²/g.

Das Aerosil wurde von der Firma Degussa bezogen. Es hatte eine spez. Oberfläche von rund 150 m²/g. Beim Abrauchen mit Flußsäure blieb kein wägbarer Rückstand.

Das verwendete Silikagel hatte eine spez. Oberfläche von 330 m²/g. Der Rückstand nach Abrauchen mit HF war 0,2% der Einwaage.

Das Germaniumdioxyd wurde von der Firma Dr. W. Franke, Frankfurt/M. bezogen und hatte nach Angabe des Lieferanten höchstens 10^{-3}% Verunreinigungen. Eine Debye-Scherrer Aufnahme des Präparates ergab die erwartete Übereinstimmung mit dem Beugungsbild des Quarzes. Die spez. Oberfläche wurde, wie immer, durch Tieftemperaturadsorption von Argon bzw. Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes gemessen, und es ergab sich nach der Punkt-B-Methode 3,73 m²/g ± 5%. Die Lösung der Substanz erwies sich als chlorfrei und erniedrigte das p_H von CO_2-haltigem aq. dest. von 6,52 auf 6,50.

Weiter wurde zu Vergleichsmessungen herangezogen ein Korundpräparat als das Oxyd eines Nachbarn des Siliziums in der Horizontalen des periodischen Systems. Es wurde gewonnen durch Leermahlung einer Kugelmühle von Sinterkorund. Das dabei entstehende Korundpulver war nach einer Debye-Scherrer-Aufnahme kristallin und hatte nach der oben beschriebenen Methode eine spez. Oberfläche von 3,9 m²/g.

Versuchsverlauf

Zur Bestimmung des quantitativen Zusammenhang der an der Oberfläche haftenden Wasserhaut mit dem Adsorptionsvermögen für Ammoniak waren in jedem Versuch drei Größen zu bestimmen: Die zwischen zwei verschiedenen Temperaturen (meist 100 und 700 Grad) zu desorbierende Wassermenge und zwei Adsorptionsisothermen, eine mit vorhandener und eine mit desorbierter Wasserhaut. Bei Substanzen, die bei ihrer Herstellung mit Säure in Berührung waren, reicht zur Entfernung der Säurereste von der Oberfläche ein Trocknen bei 100 Grad im Vakuum nicht aus. Besonders Salzsäure haftet z. B. sehr fest an der Quarzoberfläche und täuschte in früheren Versuchen eine erhöhte NH_3-Adsorptionsfähigkeit vor. Zur Entfernung des bei der Vermahlung des Bergkristalls hereingekommenen Eisens wurde deshalb die leichter flüchtige Salpetersäure verwendet. Das gereinigte Bergkristallpulver wurde dann noch bei Rotglut evakuiert und die Wasserbelegung durch Kochen oder durch Berühren mit Wasserdampf neu hergestellt.

Die große spez. Oberfläche von Aerosil und Silikagel erlaubte es, die Wasserbelegung auch hinreichend genau durch volumenometrisch gemessene Dampfadsorption zu bestimmen. Aus der Gasbürette wurden gemessene Dampfdosen an die geglühte Probe in A gegeben und dann der nicht-adsorbierte Rest nach Abpumpen in K zurückgemessen.

Das GeO_2 konnte wegen der höheren Löslichkeit nicht gekocht werden. Die ursprüngliche Wasserschicht konnte hier durch Berührung mit Wasserdampf nur teilweise ersetzt werden.

Das Korundpulver wurde in Naßvermahlung gewonnen. Versuche, die dabei gebildete Wasserschicht nach dem Ausglühen neu zu bilden, wurden damit nicht gemacht.

In den meisten Versuchen wurde die Gesamtwasserbelegung bestimmt durch Absaugen und Sammeln der bei einer Temperaturerhöhung von 100 bis 750 Grad (Quarz) bzw. 600 Grad (GeO_2) abgebauten Gases. Es wurden aber auch für die einzelnen Substanzen Desorptionskurven bestimmt durch schrittweise Erhöhung der Temperatur. Auf jeder Temperaturstufe wurde so lange abgesaugt, bis keine wesentliche Gasentwicklung mehr erfolgte. Dies war der Fall, wenn der im McLeod gemessene Druck kleiner als 10^{-3} Torr war. Die so gewonnenen Gasmengen wurden dann im Kreislauf durch eine Falle mit flüssigem O_2 gepumpt und das nicht-ausfrierbare restliche Permanentgas gesammelt und gemessen. Die so gewonnenen Gasmengen wurden addiert und ergaben dann die Desorptionskurven, die in Abb. 2 dargestellt sind.

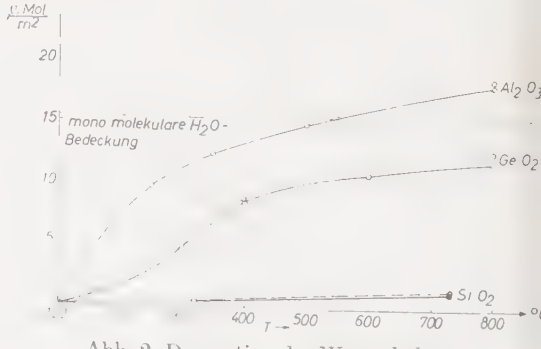


Abb. 2. Desorption der Wasserbelegung

Man sieht, daß die Wasserbelegung an der Oberfläche on Quarz und GeO_2 wesentlich besser haftet als an der orundoberfläche, bei der die Desorptionskurve in rem ganzen Verlauf nach unten konkav ist und bei r die Hauptmenge des Wassers schon bei 300 Grad gebaut ist, während bei SiO_2 und GeO_2 in diesem emperaturgebiet die Hauptgasentwicklung erst beinnt. Die desorbierten Beträge sind als μ-Mol pro m^2 berfläche angegeben und es ist auch der Betrag von $_2O$-Molekeln eingezeichnet, der einer einmolekularen edeckung entspricht. Dieser Betrag wird von den rohen" (nicht geglühten) Oxyden Al_2O_3 und GeO_2 ößenordnungsmäßig erreicht*). Die gestrichelten urven, welche die ausgezogenen H_2O-Desorptionsurven im höheren Temperaturbereich begleiten, geben e Gesamtdesorption an, und ihre Differenz gegen die asserdesorption entspricht der Desorption von ermanentgas. Dieses Permanentgas erschien bei allen rei Oxyden bei Temperaturen über 500 Grad und ürfte eine allgemeinere Erscheinung bei der Wasseresorption sein. Das Gas machte einige % der Gesamtsorption aus, zeigte eine bläulich-weiße Farbe bei asentladung und ließ sich bei Zirkulation durch einen reislauf mit glühender Pt-Spirale und Kühlfalle teileise verbrennen und ausfrieren. Es dürfte sich also enigstens teilweise dabei um Wasserstoff handeln. ie einstweilen vorliegenden Daten reichen aber noch cht zu einer eingehenden Diskussion dieser Erscheiung aus.

War die Wasserbelegung bei einer gewissen Tempera-r entfernt, so wurde das Quarzglasgefäß mit der robe im Thermostaten auf 25° C eingestellt und eine dsorptionsisotherme für Ammoniak bestimmt. Die dsorptionsisotherme mit intakter Wasserbelegung urde an einer anderen Probe von völlig gleicher Herunft gemessen, die nur bei 100 Grad ausgeheizt war. ie so gewonnenen Kurven sind in den Abb. 3 und 4 rgestellt und zeigen, daß der Adsorptionsverlauf beim uarz von etwa 150 Torr ab weitgehend parallel ist, daß man aus der Differenz bei etwa 200 Torr zwischen en einzelnen Kurven ein einigermaßen befriedigendes aß für die Adsorptionskapazität ableiten kann; diese fferenz wurde kurz als Δ_{NH_3} bezeichnet**). Bei SiO_2 nd GeO_2 wurden auch Desorptionsisothermen für Amoniak gemessen, sie sind in den Abb. 3 und 4 als gerichelte Kurven mit nach links gerichtetem Pfeil ein-zeichnet. Die Kurvenpunkte wurden gewonnen durch uspumpen der Gasbürette B bei geschlossenem Hahn H_1, Schließen von H_2 und Öffnen von H_1 mit daraufolgendem Ablesen des Desorptionsgleichgewichtes am anometer M_2. War auf diese Weise der Druck auf etwa) Torr erniedrigt, so wurde der weitere Gasabbau mit r Gasdiffusionspumpe P vorgenommen und das sorbierte Gas gesammelt. Die so gewonnene Gasenge ist der physikalisch-reversibel desorbierte Anteil. er chemisch-irreversible Anteil wurde dann aus dem f Rotglut erhitzten Gefäß A abgebaut. Handelte es ch um eine Adsorption mit intakter Wasserbelegung, wurde diese gleichzeitig mit abgebaut, wodurch eine ontrolle der Wasserbelegung aus der Gesamtbilanz öglich war. Für die genaue Bestimmung dieser Bele-

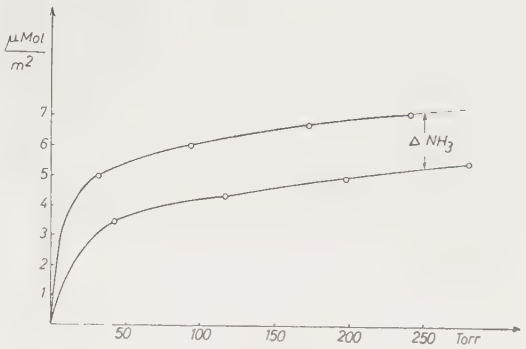


Abb. 3a

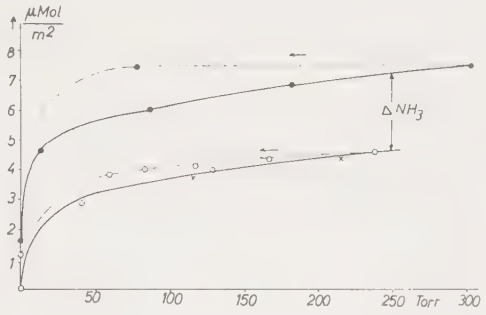


Abb. 3b

Abb. 3. Ammoniak-Adsorption. Bergkristall 1, geglüht bei 750° C, Wasserdampfberührung (a). Bergkristall 2, geglüht bei 750° C, gekocht. Mit Desorptionskurven (b)

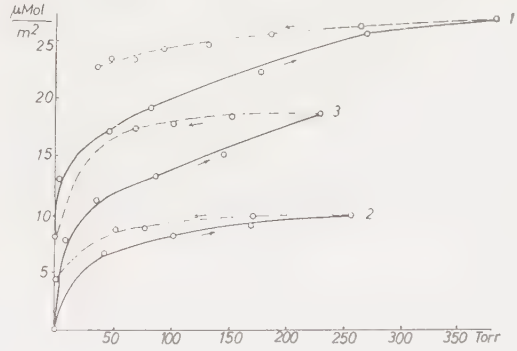


Abb. 4. NH_3-Adsorption und Desorption an GeO_2. Kurve 1 : GeO_2 roh, Kurve 2: GeO_2, geglüht bei 600° C, Kurve 3: GeO_2, geglüht bei 600° C, dann Wasserdampfberührung

*) Die Wassermenge, die zwischen 100 Grad und er Endtemperatur des Versuches abgebaut wurde, sei it Δ_{H_2O} bezeichnet.

**) Bei GeO_2 und Al_2O_3 ist bei den gemessenen Drukn die Parallelität der Adsorptionsisothermen weniger efriedigend. Dennoch wurden die entsprechenden erte für Δ_{NH_3} eingesetzt. Das Verhältnis $\frac{\Delta_{NH_3}}{\Delta_{H_2O}}$ ist amit mit einer größeren Fehlerschwankung behaftet s beim SiO_2.

gung wurde aber die oben beschriebene H_2O-Desorption ohne Gegenwart von NH_3 vorgezogen.

Die Versuche über die Bildung der H_2O-Belegung durch Berührung der Oberfläche mit Wasserdampf wurden an ein und derselben Probe vorgenommen. Zunächst wurde die Adsorptionskapazität bei der Rotglut ausgepumpten Probe bestimmt durch Messung einer NH_3-Adsorptionsisotherme, wie immer, bei 25° C. Das Ammoniak wurde dann bei dem gleichen Rotglut-Temperaturgrad vertrieben, und nach dem Abkühlen

der Probe auf Zimmertemperatur wurde durch Öffnen des Hahnes zu einem Wasservorratsgefäß über *B* H_2O-Dampf zu der Probe gelassen. Die Wasseradsorption erwies sich als zeitabhängig innerhalb eines Versuchs, so daß stets auf gleiche Zeitdauer der Berührung des gesättigten Dampfes (von rund 20 Torr) mit der Oberfläche zu achten war. Nach größenordnungsmäßig 16 Stunden wurde die Probe bei 100° C ausgepumpt bis mindestens 10^{-3} Torr. Darauf wurde wieder auf Rotglut erhitzt (600 Grad bei GeO_2 wegen des niedrigeren Schmelzpunktes und wegen der deshalb eher zu erwartenden Sinterung, und 750 Grad bei SiO_2) und die gebildete Wasserbelegung abgebaut, gesammelt und gemessen. Nun wurde die Wasserbelegung unter völlig gleichen Umständen und in der gleichen Zeit neu gebildet; jetzt aber nach dem Auspumpen bei 100 Grad eine NH_3-Adsorptionisotherme gemessen.

Mehrere Versuche hatten ergeben, daß SiO_2- und GeO_2-Oberflächen beim Erhitzen auf eine gewisse Rotgluttemperatur unter der Sinterungsgrenze im Vakuum gegenüber H_2O und NH_3 in einen für diese Messungen ausreichend reproduzierbaren Zustand gebracht werden konnten.

Beim Quarz wurde die Wasserbelegung auch durch Kochen der geglühten Substanz hergestellt. Es wurden etwa 50 g davon 12 Stunden unter dem Rückflußkühler gekocht, das Wasser abgedampft und der Quarz bei 100 Grad getrocknet. Dabei verringerte sich die spez. Oberfläche um 10—15%. Es wurde auch versucht, die Wasserbelegung am Quarz durch 12stündige Wasserbehandlung im Autoklaven bei 250 Grad und 40 atü zu bilden. Bei diesem Versuch ging die spez. Oberfläche bis zu 50% verloren, während die Adsorptionskapazität pro Quadratmeter nicht mehr erhöht wurde als beim Kochen bei 100 Grad. Die Verkleinerung der spez. Oberfläche ist in diesen Fällen wohl durch die Verkittung der Kriställchen durch die in Lösung gegangene und wieder ausgefallene Kieselsäure zu erklären.

In der so geschilderten Weise verliefen auch die Adsorptionsversuche mit den Gasen CO_2 und H_2S.

Die CO_2-Adsorption wurde nur an Oberflächen mit und ohne Wasserbelegung, also analog der NH_3-Adsorption untersucht. Der Schwefelwasserstoff dagegen wurde in der Rolle untersucht, die er an Stelle des Wassermoleküls, also als Oberflächenvorbelegung, spielte. Auf der Schwefelwasserstoffvorbelegung, die durch volumenometrisch gemessene Adsorption und anschließendes Abpumpen des nicht- bzw. reversibel adsorbierten H_2S gebildet wurde, wurde nur die Ammoniakadsorption untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

1. Ammoniakadsorption mit und ohne Wasservorbelegung

Aus der Tabelle sind die gefundenen Größen Δ_{NH_3} und Δ_{H_2O} ersichtlich, welche den gesuchten quantitativen Zusammenhang zwischen der Adsorptionskapazität und der Wasserbelegung der Oberflächen wiedergeben.

Das Wasser geht also als sehr wesentlicher Faktor in die Adsorptionskapazität ein. Der Zahlenwert des Verhältnisses zeigt, daß zwei Formen der NH_3-Bindung über die Wasserbrücke nebeneinander bestehen dürften, nämlich, daß 1 H_2O-Molekül 1 NH_3-Molekül bindet und daß ein Wassermolekül zwei Ammoniakmoleküle zu binden vermag.

Der erste Fall wäre dadurch zu verstehen, daß das Wassermolekel durch Wasserstoffbrückenbindung an der Oberfläche festgehalten wird und so eine Art Pseudo-OH-Gruppen bildet, welche ein NH_3-Molekel zu binden vermag.

Im zweiten Fall kann man annehmen, daß die Hydratisierung der Oberfläche trotz der Bindungen der oberflächlichen Si- bzw. Ge-Atome an den Kristall nach einer Bruttoformel verläuft, die der Bildung der zweibasischen Metakieselsäure (bzw. Metagermaniumsäure) entspricht:

$$SiO_2 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3$$
$$GeO_2 + H_2O \rightarrow H_2GeO_3$$

Aus einem Wassermolekül entstehen so zwei OH-Gruppen, die das NH_3 binden.

Auch beim Korund besteht eine gewisse Abhängigkeit der Adsorptionskapazität von der Wasserbelegung, die aber wesentlich geringer ist als bei den unter-

Tabelle 1

Substanz und ihre Behandlung	Δ_{NH_3}	Δ_{H_2O}	$\Delta_{NH_3}/\Delta_{H_2O}$
Bergkristall 1 geglüht bei 750 Grad, dann H_2O-Dampfberührung	2 μ Mol/m²	1,187 μ Mol/m²	1,685
Bergkristall 2 geglüht bei 750° C, dann in H_2O gekocht und bei 100° C getrocknet	2,5 „	1,355 „	1,845
Aerosil | Dampfadsorption bei 25° C und	0,4 „	0,379 „	1,055
Silikagel | geglüht bei 600° C	0,55 „	0,4 „	1,375
GeO_2, roh Isothermen nach Auspumpen bei 25° C und 600° C	14 „	11,62 „	1,205
GeO_2, geglüht bei 600° C, dann Wasserdampfberührung	8 „	3,94 „	2,03
Korund, roh Isothermen nach Auspumpen bei 120° C und 1100° C	4 „	18,53 „	0,216

Beim SiO_2 und GeO_2 liegt das Verhältnis $\Delta_{NH_3}/\Delta_{H_2O}$ zwischen 1 und 2.

suchten Dioxyden der 4. Hauptgruppe. Bei dem amphoteren Verhalten des Al dürften wohl einige OH-Gruppen aluminatbildend wirken, der Hauptanteil der Wasserbelegung ist aber ohne Einfluß auf die NH_3-Adsorption.

Ein Vergleich von SiO_2 und GeO_2 zeigt, daß das Germaniumdioxyd dem Quarz bezüglich der Ammoniakadsorption quantitativ und qualitativ überlegen ist. Nimmt man für das NH_3-Molekül einen Flächenbedarf von 14,6 Å² an (4), so wird die einmolekulare Bedeckung von 1 m² durch 11,38 Mikromol gegeben. Am rohen GeO_2 entspricht dann einem Gleichgewichtsdruck von 250 Torr eine mehr als zweimolekulare NH_3-Bedeckung. Ohne die (bei 600° C desorbierte) Wasserbelegung adsorbiert GeO_2 bei diesem Druck größenordnungsmäßig immer noch so viel wie Bergkristall mit intakter Wasserbelegung, nämlich eine knapp einmolekulare Ammoniakschicht. Es scheint, daß nach dem Ausheizen bei 600 Grad immer noch reichlich OH-Gruppen an der GeO_2-Oberfläche existieren, und es wurde auch schon früher angegeben,

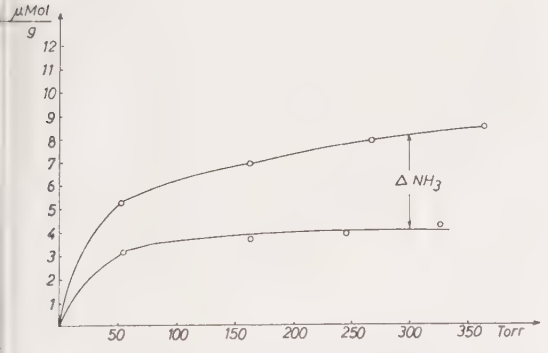


Abb. 5. NH_3-Adsorption an Korund.
Kurve 1, Korund, naß vermahlen, ausgeheizt bei 120 °C,
Kurve 2, wie 1, ausgeheizt bei 1100° C

daß die völlige Dehydratisierung des Germaniumdioxydes erst bei 900 Grad erreicht wird (5). Wie schon erwähnt, wurden aber so hohe Temperaturen wegen der Gefahr der Sinterung vermieden.

Man sieht auch aus den Abb. 3 und 4, daß die von den Desorptionsisothermen gebildete Hysterese beim GeO_2 sehr viel größer ist als beim Quarz, und damit hängt wiederum zusammen, daß der chemisch-irreversibel adsorbierte Anteil der Gesamtadsorption, welcher isotherm nicht mehr abzubauen ist, beim GeO_2 deutlich größer ist als beim SiO_2.

Der irreversibel gebundene Anteil des adsorbierten Ammoniaks, der also nur durch Temperaturerhöhung zu desorbieren ist, dürfte ein gewisses Maß für die chemische Reaktionsfähigkeit einer Oberfläche darstellen. In der folgenden Tabelle sind Werte für diesen irreversiblen Anteil in Prozent der Gesamtadsorption zusammengestellt. Die zweite Spalte enthält den zu der jeweiligen Gesamtadsorption (3. Spalte) gehörigen Gleichgewichtsgasdruck. Diese beiden Größen stellen stets den Endpunkt einer Adsorptionsisotherme dar. Von diesem Punkt aus wurde die Desorption vorgenommen, zunächst über die Gasbürette *B* (Abb. 1) und dann, bei hinreichend niedrigem Gleichgewichtsdruck über die Pumpe *P* und das Gas-Sammelgefäß *K*. Es wurde so lange abgesaugt, bis der Druck im McLeod kleiner als 10^{-3} Torr war. Die Differenz zwischen den isotherm adsorbierten und desorbierten Ammoniakmengen entspricht dem chemisch-irreversibel gebundenen Anteil. Diese Größe konnte noch geprüft werden durch anschließendes Erhitzen der Probe auf 600 bzw. 750° C und Sammeln des dabei freiwerdenden Gases.

Tabelle 2

Substanz und Vorbehandlung	p (Torr)	Gesamtadsorption Mol/m²	Irrevers. Anteil %
Bergkristall, I bei 600° C ausgeheizt	290,9	6,825	19,6
Bergkristall I, gekocht; bei 100° C getrocknet	281,0	11,04	20,4
Bergkristall II, gekocht; bei 100° C getrocknet	306,0	7,58	20,82
Bergkristall II, bei 750° C ausgeheizt	238,1	4,65	23,0
Aerosil, bei 600° C ausgeheizt	262,8	3,902	13,09
Aerosil, nach H_2O-Dampfkontakt	294,4	4,995	15,07
Silikagel, bei 600° C ausgeheizt	253,3	6,04	11,95
Silikagel, nach H_2O-Dampfkontakt	241,7	6,521	11,2
GeO_2 I, bei 600° C ausgeheizt	360,6	13,171	43,4
GeO_2 II, bei 600° C ausgeheizt	256,0	10,01	44,2
GeO_2, nach H_2O-Dampfkontakt	276,1	23,30	38,2
GeO_2, H_2S Vorbelegung	135,5	14,05	46,8

Man sieht, daß die Größe des irreversibel gebundenen Anteils für die einzelnen Substanzen spezifisch und von der Art der Vorbehandlung weitgehend unabhängig ist.

2. *Kohlendioxydadsorption mit und ohne Wasservorbelegung*

Wie schon erwähnt, wurde die Adsorption von CO_2 an Quarz untersucht, um die von Claeys und Quinot vertretene These über die Bildung reaktiver Karboxylgruppen an der Quarzoberfläche (2) zu prüfen.

Es ergab sich, daß das unpolare CO_2-Molekül in so geringem Maße an der Bergkristalloberfläche mit und ohne Wasservorbelegung adsorbiert wurde — es handelte sich stets um einige Zehntel Mikromol pro m^2 —, daß diese Beträge in die Fehlergrenze der volumenometrischen Meßmethode fallen. Die erwähnte These findet daher auf diesem Wege keine Stütze. Es ist hier vielleicht zu erwähnen, daß dagegen das Schwefeldioxyd, dessen Dipolmoment größer als das von Ammoniak ist, mit seinen Adsorptionswerten zwischen NH_3 und CO_2 liegt. Es wird unter vergleichbaren Verhältnissen etwa zehnmal mehr SO_2 adsorbiert als CO_2, aber nur etwa die Hälfte des Wertes, den die Adsorption von NH_3 am Quarz erreicht. Die SO_2-Adsorption wird auch durch Wasservorbelegung deutlich erhöht. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß der hier verwendete Begriff „Wasservorbelegung" stets eine so geringe Wassermenge bedeutet, daß die Oberfläche nur mit einem Bruchteil einer einmolekularen Schicht bedeckt ist. Die oberflächliche Deutung der erhöhten Adsorptionsfähigkeit als „Löslichkeitseffekt" ist also nicht angebracht.

3. *Ammoniakadsorption mit und ohne Schwefelwasserstoffvorbelegung*

In Abb. 6 sind zwei Adsorptionsisothermen von Schwefelwasserstoffgas dargestellt, einmal an einer Bergkristalloberfläche, die bei 750° C im Vakuum ausgeheizt war (Kurve 1), und einmal an einer GeO_2-Oberfläche, bei 600° C ausgeheizt (Kurve 2). Die Kurven sind auf 1 m^2 Oberfläche bezogen und daher vergleichbar. Man sieht, daß die Gesamtadsorption am GeO_2 etwa zehnmal größer ist als am Quarz. Als Vorbelegung für die NH_3-Adsorption kommt aber nur der Bruchteil der Gesamtadsorption in Frage, der irreversibel gebunden ist und also isotherm

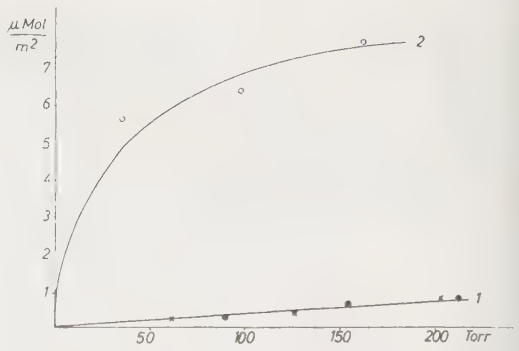


Abb. 6. Schwefelwasserstoffadsorption an Bergkristall (Kurve 1) und Germaniumdioxyd (Kurve 2) bei 25° C

nicht abgepumpt werden kann. Die Vorbelegung wurde sogar noch vermindert durch Auspumpen bei 100° C, so daß nur die stärker gebundenen Moleküle als Vorbelegungen wirkten. Die unter diesen Bedingungen noch am Quarz gebundene Schwefelwasserstoffmenge war zu klein, um mit der verwendeten Methode noch hinreichend genau quantitativ erfaßt zu werden. Es zeigte sich aber stets eine geringe Erniedrigung der NH_3-Adsorption an solchen SiO_2-Oberflächen, die mit H_2S in Berührung waren.

Beim GeO_2 dagegen war die H_2S-Vorbelegung noch quantitativ bestimmbar und bewirkte eine Erhöhung der Ammoniakadsorption. Abb. 7 zeigt zwei Ammoniakadsorptionsisothermen an der gleichen GeO_2-Oberfläche, wobei die höhere Adsorption auf einer H_2S-Vorbelegung von 1,98 Mikromol pro m^2 stattfand.

Die Kurven verlaufen hier wieder nicht so befriedigend parallel, daß man Δ_{NH_3} eindeutig ablesen könnte. Immerhin ist diese Größe im Druckbereich bis zu 100 Torr so groß, daß das Verhältnis Δ_{NH_3} zu

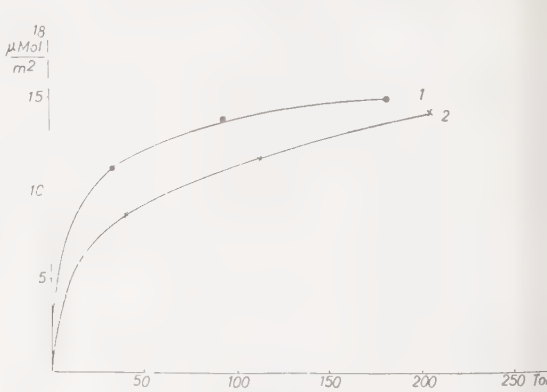


Abb. 7. Ammoniakadsorption an Germaniumdioxyd bei 25° C. Kurve 1: mit H_2S-Vorbelegung von 1,98 Mikromol/m^2, Kurve 2: nach Auspumpen bei 600° C

α_{H_2S} wieder einen Wert zwischen 1 und 2 erreicht. Eine oberflächliche Bildung von SH-Gruppen, analog der OH-Gruppenbildung, ist daher beim GeO_2 im Gegensatz zum SiO_2 wahrscheinlich.

Es ist auch bekannt, daß das Germanium viel mehr zur Thiosalzbildung neigt als das Silizium.

Diese Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung der Hauptverwaltung der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum, durchgeführt.

Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien in dieser Zeitschrift [Kolloid-Z. 141, 146 (1955)] eine Arbeit von H. Seifert und Mitarbeitern „Feinstrukturelle Überlegungen zu Adsorptionsvorgängen an Quarzgrenzflächen", in der die Autoren angeben (S. 152), es wäre nicht recht einzusehen, daß die „physikalische" Adsorption von N_2 und A auf „Feinheiten der Oberflächenstruktur" nicht so anspreche wie auf die mehr chemische Adsorption von NH_3 und CH_3NH_2, indem sie die unter [1) aufgeführte Publikation zitieren.

Hierzu ist zu bemerken, daß mit den „Feinheiten der Oberflächenstruktur" in erster Linie die mehr oder weniger vorhandene Wasservorbelegung gemeint war und nicht die mit 10^{-5} angegebene Störstellenkonzentration des Kristallgitters. Um reproduzierbare Adsorptionsisothermen zu erhalten, ist es beim Ammoniak und Methylamin viel wichtiger, auf genau definierte Ausheiztemperatur und -dauer zu achten, als wenn eine Tieftemperaturadsorption von Argon oder Stickstoff vorbereitet wird.

Zusammenfassung

Es wurde der Anteil der Ammoniakadsorption an Quarz und GeO_2 bestimmt, der von der Wasserbelegung der Oberflächen dieser Stoffe abhängig ist. Weiter wurde durch thermische Desorption die für diese Änderung der Adsorptionskapazität verantwortliche Wasserbelegung gemessen. Das Verhältnis dieser beiden Größen liegt zwischen 1 und 2 und zeigt, daß der fragliche Anteil der NH_3-Adsorption teils über Wasserbrücken im Verhältnis $NH_3 : H_2O = 1 : 1$, teils über SiOH- bzw. GeOH-Gruppen im Verhältnis $NH_3 : H_2O = 2 : 1$ erfolgt. Die GeO_2-Oberfläche zeigt dabei deutlich stärker sauere Eigenschaften als die Oberfläche des Quarzes. Diese adsorptionserhöhende Rolle des Wassers kann nur beim GeO_2 auch durch H_2S übernommen werden. Schwefelwasserstoffvorbelegung am SiO_2 bewirkt Erniedrigung der Adsorption von Ammoniak.

Die Adsorption von CO_2 an Quarz wird durch Wasservorbelegung nicht merklich erhöht.

In jüngster Zeit wurde das Aluminiumphosphat, das die gleiche Kristallstruktur wie Quarz besitzt, im Tierversuch auf seine Gewebsreaktion hin untersucht (6). Zum Unterschied von der vom Quarz hervorgerufenen fibrogenen Wirkung ergab sich nur eine „banale Fremdkörperreaktion". Die Autoren schließen daraus, daß die Silikosewirkung wesentlich durch den chemischen Charakter der Oberfläche mitbestimmt sein dürfte. Insofern wäre das GeO_2 im Tierversuch sehr interessant, da es neben der Quarzstruktur auch chemisch dem Quarz viel ähnlicher ist als das $AlPO_4$. Die spezifische Eigenschaft der Quarzoberfläche, der leicht saure Charakter, ist sogar beim GeO_2 noch stärker ausgeprägt. Leider ist die Quarzmodifikation des GeO_2 wegen ihrer höheren Löslichkeit für Tierversuche nicht geeignet. Es existiert aber auch noch eine unlösliche GeO_2-Modifikation, die nach dem Rutil-Typ kristallisiert. Sollte diese Modifikation die gleichen Oberflächeneigenschaften haben wie die untersuchte nach dem Quarzgitter kristallisierende, so wäre mit ihr im Tierversuch auch gleichzeitig die Frage zu entscheiden, ob die Quarzstruktur für die Silikoseentstehung entscheidend ist oder der chemische Charakter der Oberfläche.

Schrifttum

1) Miller, L. und W. Stöber, Die Staublungenerkrankungen, Bd. 2, S. 160, hrsg. von K. W. Jötten, W. Klosterkötter, G. Pfefferkorn (Darmstadt 1954).

2) Clayes, Quinot, Staub, Heft 37, S. 390 (Bochum 1954).

3) Eucken, A. und W. Hunsmann, Z. physik. Chem. (B) **44**, 163 (1939).

4) Livingston, H. K., J. Coll. Sci. **4**, 450 (1949).

5) Müller, J. H. und H. R. Blank, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2360 (1924); Dennis, Treßler, Hance, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2033 (1923).

6) Rüttner, J. R., W. Willy und H. E. Brunner, Schweiz. Z. allg. Pathol. Bakteriol. **18**, 115 (1955).

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke A.G. Hannover

Über die Wechselwirkung zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern

Von A. Hartmann

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Mai 1955)

Vor einiger Zeit hatten wir über Versuche zur Gelierung von Polyvinylchlorid (PVC) mit einigen technisch gebräuchlichen Weichmachern berichtet (1). Es war dazu der Brabender-Plastograph verwendet worden*), der bei jeweils konstanter Versuchstemperatur die in einem kleinen Kneter befindlichen PVC-Weichmacher-Gemische mit konstanter Geschwindigkeit durch den Spalt zwischen Knet-

*) Näheres über die Arbeitsweise des Brabender-Plastographen bei P. Schmidt (2).

schaufel und Gehäuse fließen läßt und als Meßgröße den Kraftbedarf (Knetleistung) des Kneters und damit ein Maß für das Fließvermögen der untersuchten Substanz registriert.

Zwar erhält man auf diese Weise wegen der unübersichtlichen geometrischen Verhältnisse des Knetaggregates nur vergleichende Zahlenwerte für die Konsistenz des untersuchten Materials, indessen konnte seinerzeit als qualitatives Ergebnis festgestellt werden, daß bei konstanter Temperatur das Fließvermögen der PVC-Weichmacher-Systeme als Funktion der Versuchszeit zunächst — je nach Art des Weichmachers und Höhe der Temperatur — mehr oder weniger rasch abnimmt (Anstieg der Knetleistung), um nach einiger Zeit einen nicht mehr von der Versuchszeit abhängigen stationären Wert anzunehmen. Wir folgerten daraus, daß dann die Gelierung des betreffenden Systems gleichfalls einen stationären Zustand erreicht hat, und konnten durch Vergleich der bei schrittweise gesteigerter Versuchstemperatur erhaltenen Erwärmungskurve (stationäre Knetleistung als Funktion der Temperatur) mit der von der höchsten Versuchstemperatur als Ausgangspunkt erhaltenen Abkühlungskurve zeigen, daß Abkühlungs- und Erwärmungskurve erst oberhalb einer bestimmten jeweils charakteristischen Temperatur identisch werden.

Dieses Ergebnis war offenbar so zu deuten, daß die Wechselwirkung zwischen PVC und Weichmacher, die sich ja in der Konsistenzänderung des jeweiligen Systems zu erkennen gibt, bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen nach entsprechend langer Versuchszeit einen stationären Zustand erreicht, daß aber bei Temperatursteigerung die Wechselwirkung zwischen PVC und Weichmacher weiter fortschreitet und erst oberhalb der charakteristischen Mindesttemperatur einen endgültigen Zustand erreicht.

Analoge Ergebnisse hatten schon J. F. Ehlers und K. R. Goldstein (3) bei der viskosimetrischen Untersuchung 1—2prozentiger PVC-Suspensionen durch Messung von Erwärmungs- und Abkühlungskurven in Trikresylphosphat und anderen Lösungsmitteln erhalten. Die Autoren nannten die Temperatur, oberhalb der die Abkühlungs- mit der Erwärmungskurve zusammenfällt, „Lösungspunkt", eine Bezeichnung, die wir auch bei den von uns untersuchten PVC-reicheren Systemen benutzt haben.

Die von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein untersuchten PVC-Suspensionen zeigten nun ferner insofern ein bemerkenswertes Erscheinungsbild, als ihre Viskosität während des Lösevorgangs des PVC im Lösungsmittel (Erwärmungskurve) regelmäßig ein Maximum in Abhängigkeit von der Temperatur durchlief, dessen Viskositätswerte höher lagen als die beim unmittelbar darauf folgenden Abkühlen erhaltenen. Die Abb. 1, die der zitierten Arbeit entnommen wurde, zeigt die mit Trikresylphosphat als Lösungsmittel vorgefundenen Verhältnisse.

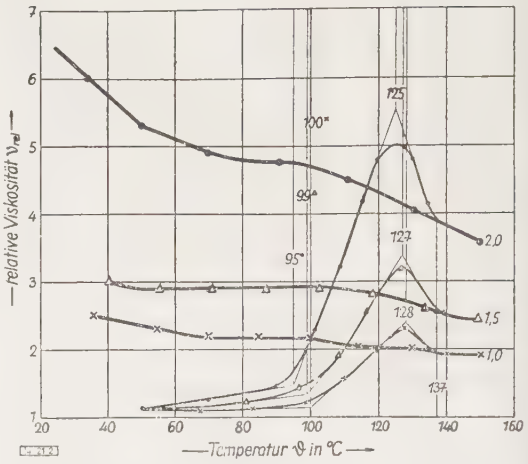


Abb. 1. Relative Viskosität gegen Temperatur bei Gelierung [nach Ehlers und Goldstein (3)]

Die von uns seinerzeit (1) mitgeteilten, an PVC-Weichmacher-Systemen mit 25 bis 43 Gew.% Weichmacher gewonnenen Ergebnisse ließen ein derartiges Überschneiden von Erwärmungs- und Abkühlungskurve zunächst nicht erkennen. Weitere in jüngster Zeit durchgeführte Untersuchungen wurden jedoch auf einen größeren Konzentrationsbereich ausgedehnt und zeigten, daß auch bei solchen Systemen, die mehr PVC enthalten als die von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein untersuchten Suspensionen, unter bestimmten Verhältnissen ein Überschneiden der Erwärmungs- und Abkühlungskurven auftreten kann. Bei der Auswertung dieser Messungen ergaben sich Anhaltspunkte dafür, daß bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen zwischen PVC und Weichmacher anscheinend eine besondere Bedeutung beizumessen ist. Wir meinen nun, daß diese Beobachtung das Problem der Wechselwirkung zwischen dem Hochpolymeren und dem weichmachenden Niedermolekularen vielleicht der Klärung etwas näher bringt, und möchten daher im folgenden über die erhaltenen experimentellen Ergebnisse berichten.

II.

Die Messungen wurden nach der früher bereits beschriebenen (1) Versuchsanordnung ausgeführt. Die Bestimmung der Versuchstemperatur wurde jedoch nicht mehr mit einem Quecksilberthermometer, sondern wegen der geringeren Trägkeit mit einem geeichten Thermoelement vorgenommen. Die Fehler der Temperaturmessung betrugen damit höchstens $\pm$ 2 C,

Die Abb. 2 — 6 enthalten Gelierdiagramme der Systeme aus PVC und Trikresylphosphat bzw. Dimethylphthalat, Diätylphthalat, Di-n-butylphthalat und Di-n-octylphthalat als Weichmacher. Die als Punkte eingezeichneten Meßwerte geben dabei die stationäre Knetleistung bei schrittweise gesteigerter Versuchs-Tempe-

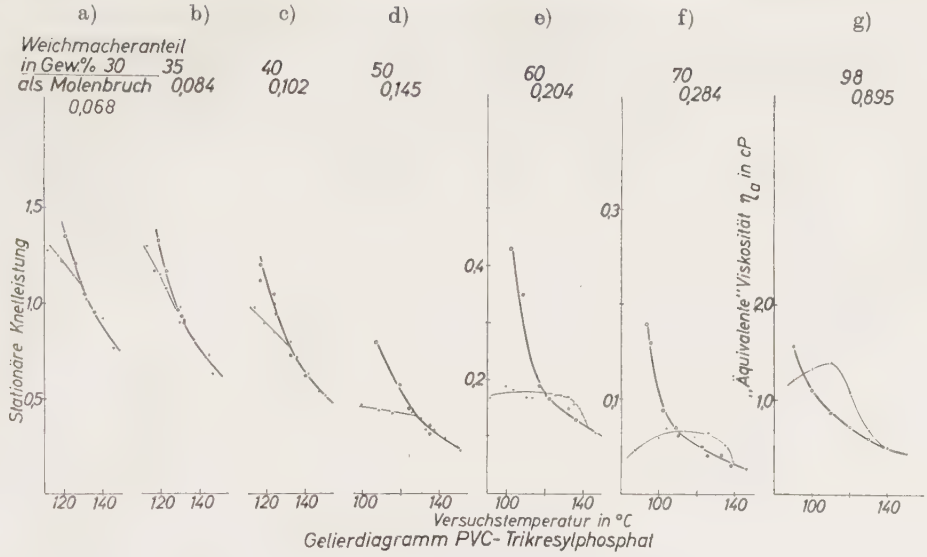


Abb. 2. Gelierdiagramme PVC-Trikresylphosphat, Erwärmungskurve, Abkühlungskurve

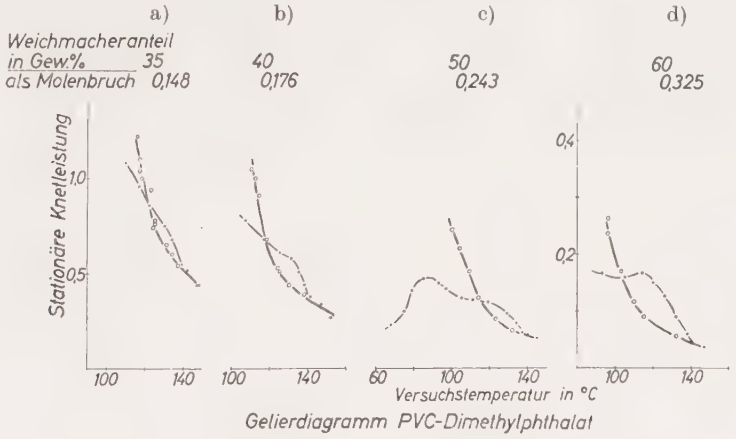


Abb. 3. Gelierdiagramme PVC-Dimethylphthalat

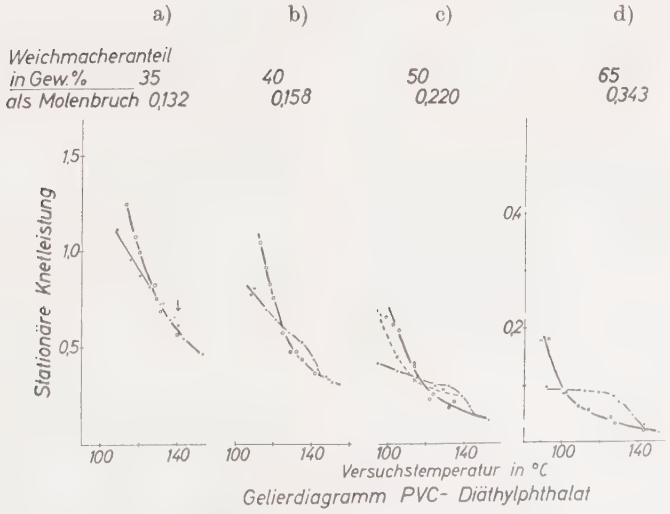


Abb. 4. Gelierdiagramme PVC-Diäthylphthalat

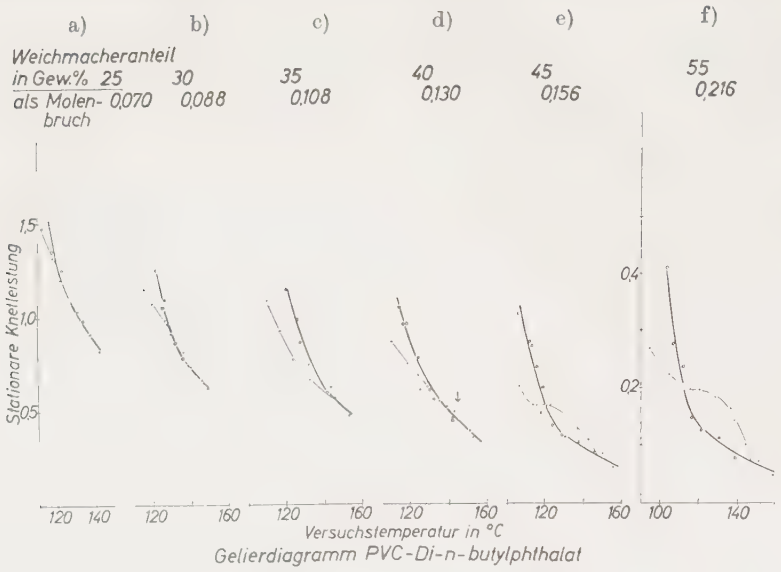


Abb. 5. Gelierdiagramme PVC - Di - n - butylphthalat

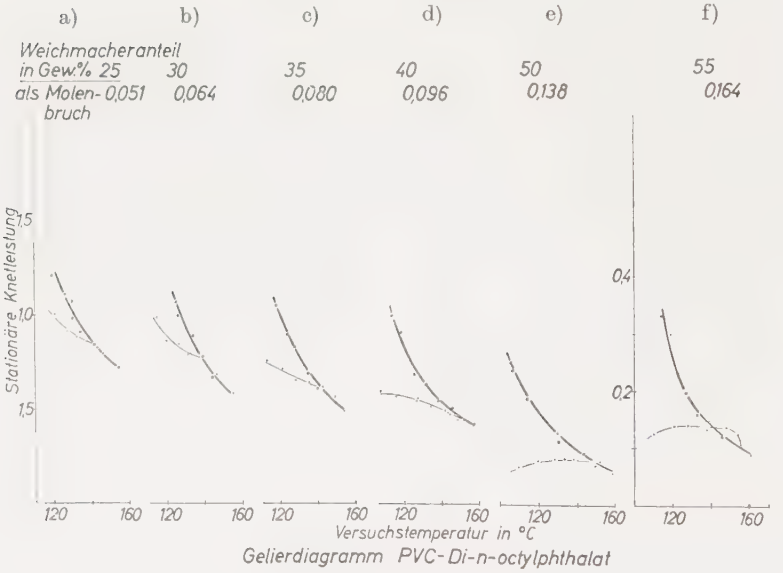


Abb. 6. Gelierdiagramme PVC - Di - n - octylphthalat

ratur wieder*), während die eingezeichneten Kreise den Verlauf der Abkühlungskurve kennzeichnen.

Zunächst sei das System PVC-Trikresylphosphat betrachtet (Abb. 2). Es ist ohne weiteres zu erkennen, daß die hier dargestellten Versuchsdaten grundsätzlich unseren früher mitgeteilten Beobachtungen entsprechen, insbesondere ist beim System PVC-Trikresylphosphat analog den früher untersuchten Systemen festzustellen, daß der Lösungspunkt bei Mischungen mit niederem Weichmachergehalt (30 und 35 % Trikresylphosphat) niedriger liegt als bei solchen mit höherem Weichmachergehalt (50 und 60 % Trikresylphosphat).

Weiterhin tritt jetzt aber bei den höchsten Weichmacher-Konzentrationen (60 und 70 % Trikresylphosphat) — zunächst nur wenig ausgeprägt, dann stärker — ein Überschneiden der Erwärmungs- und der Abkühlungskurve auf. Wir möchten annehmen, daß diese Erscheinung der eingangs erwähnten Beobachtung von J. F.

*) Es wurde stets sorgfältig darauf geachtet, daß die beobachtete Knetleistung bei der jeweiligen Temperatur sich tatsächlich nicht mehr mit der Zeit änderte.

Ehlers und K. R. Goldstein entspricht, und haben, um dies noch deutlicher werden zu lassen, eine analoge Meßreihe mit einer 1 prozentigen PVC-Suspension in Trikresylphosphat als Abb. 2g angefügt. Sie wurde mit Hilfe des Höppler-Viskosimeters reproduziert, der gefundene Lösungspunkt von 140° C stimmmt praktisch mit dem von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein angegebenen Wert von 137° C überein. Im übrigen ist nicht zu verkennen, daß trotz der Verschiedenheit des Meßprinzips (festgelegte Fließgeschwindigkeit, variierende Schubspannung beim Brabender-Plastographen, variierende Fließgeschwindigkeit, vorgegebene Schubspannung beim Höppler-Viskosimeter) die Diagramme 2f und 2g, noch mehr aber 2g und 3d in ihrem Habitus einander ähnlich sind, was einerseits für die Gleichartigkeit des von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein beobachteten Viskositätsmaximums mit dem hier auftretenden Überschneiden von Erwärmungs- und Abkühlungskurve spricht, andererseits aber auch eindeutig zeigt, daß die im Brabender-Plastographen gemessene Knetleistung eine der „Viskosität" des Materials parallel gehende Größe ist.

Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, daß wir uns darüber im klaren sind, wie problematisch der Begriff der Viskosität eines gelierenden PVC-Weichmacher-Systems ist, dies umso mehr, als im vorliegenden Fall jeder einzelne Meßpunkt eines Diagrammes einer jeweils verschiedenen Fließkurve (Fließgeschwindigkeit als Funktion der Schubspannung) angehört. Es ist daher selbstverständlich, daß aus dem quantitativen Verlauf der einzelnen Kurven nur mit großer Vorsicht Schlüsse gezogen werden dürfen, solange nicht vollständige Fließkurven der betreffenden Systeme bekannt sind; so wird man z. B. über die Ursache des Überschneidens der Erwärmungs- und Abkühlungskurven bisher nur Vermutungen*) äußern können.

Andererseits möchten wir jedoch meinen, daß die qualitative Beobachtung, bei welchem PVC-Weichmacher-Verhältnis ein Überschneiden der Kurven stattfindet und bei welchem Weichmachergehalt dies nicht zu erkennen ist, ferner bei welcher Temperatur der Verlauf von Abkühlungs- und Erwärmungskurve identisch wird (Lösungspunkt), durchaus einer vergleichenden Betrachtung unterzogen werden darf, unabhängig davon, welches auch immer der Grund für das Auftreten der genannten Erscheinungen sein mag.

Geht man nun zur Betrachtung der Systeme PVC-Phthalsäureester über (Abb. 3—6), so ist zu bemerken, daß beim PVC-Dimethylphthalat die niedrigste untersuchte Konzentration von 35 Gew.% Dimethylphthalat (Abb. 3a) bereits — wenn auch noch andeutungsweise — das oben erst bei einem Gehalt an Trikresylphosphat von 60 Gew.% beobachtete Überschneiden der Erwärmungs- und Abkühlungskurve erkennen läßt. Mit zunehmendem Molekulargewicht des Phthalsäureesters — Diäthylphthalat, Dibutylphthalat, Dioctylphthalat — verschiebt sich die Konzentration, bei der diese Erscheinung erstmalig auftritt, zu immer höherem prozentualem Weichmachergehalt (beim System PVC-Dioctylphthalat 55 Gew.% Weichmacher), berücksichtigt man jedoch bei der Berechnung der Weichmacherkonzentration die unterschiedlichen Molekulargewichte der betreffenden Ester und der Vinylchlorid-Einheit, indem man die Weichmacherkonzentration als Molenbruch angibt (s. Abb. 2—6), so stellt sich als bemerkenswertes Ergebnis heraus, daß alle untersuchten Phthalsäureester bei praktisch derselben Konzentration, entsprechend dem Molenbruch 0,14—0,16, gerade ein Überschneiden von Erwärmungs- und Abkühlungskurve erkennen lassen. Steigert man die Konzentration an Phthalsäureester über diesen Wert hinaus, so wird die beobachtete Erscheinung immer ausgeprägter.

Bei einem Weichmachergehalt hingegen, der nur wenig unterhalb der dem Molenbruch 0,14—0,16 entsprechenden Konzentration liegt (z. B. Abb. 4a, 5d), zeigen die Diagramme eine Übergangsform, bei der der Lösungspunkt ausnahmweise nicht identisch ist mit dem Punkt, von dem ab die Erwärmungs- und die Abkühlungskurve praktisch den gleichen Verlauf haben. Die Lösungstemperatur ist in diesen Fällen durch einen Pfeil gekennzeichnet und wurde z. B. in Abb. 5d dadurch bestimmt, daß, ausgehend von den Temperaturen 130, 135, 140, 145 C, Abkühlungskurven aufgenommen wurden. Erst die von 145 C ausgehende Abkühlungskurve zeigte im Bereich niedriger Temperaturen den gleichen Verlauf wie die, die von der höchsten Versuchs-

*) Einige Gedanken hierüber haben J. F. Ehlers und K. R. Goldstein (3) mitgeteilt.

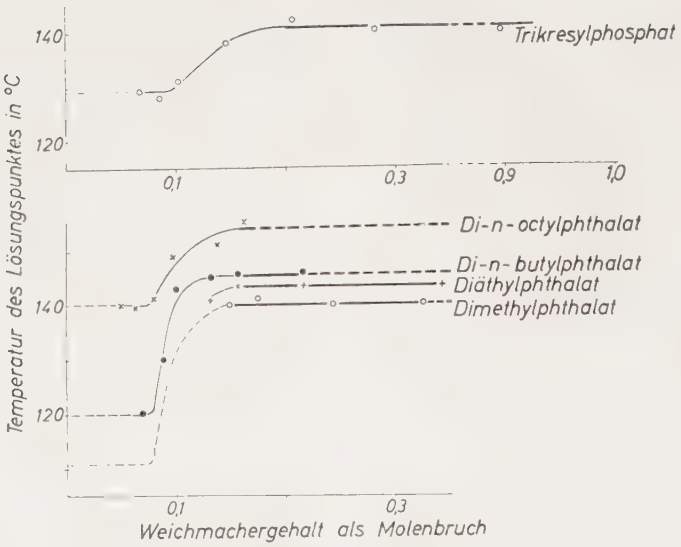


Abb. 7. Temperatur der Lösungspunkte in C gegen den Gehalt an Weichmacher in molarer Konzentration

temperatur (153 C) ausging. Daher wurde in diesem Fall 145 C als Lösungstemperatur bezeichnet.

Es sei darauf hingewiesen, daß im System PVC-Trikresylphosphat der Weichmachergehalt, bei dem gerade ein Überschneiden der Erwärmungs- und Abkühlungkurve deutlich wird, bei etwas höherer molarer Konzentration liegt (60 Gew.% entsprechend einem Molenbruch von etwa 0,20) als bei den oben betrachteten Phthalsäureestern, was vielleicht seine Ursache in der andersartigen Konstitution des Trikresylphosphates haben mag.

Einen Überblick über die Lage der Lösungspunkte als Funktion der molaren Zusammensetzung für alle untersuchten PVC-Weichmacher-Systeme gibt Abb. 7. Der Konzentrationsbereich, in dem ein Überschneiden von Erwärmungs- und Abkühlungskurve zu beobachten ist, wurde dabei durch verstärkten Kurvenzug hervorgehoben, während in dem experimentell noch nicht gesicherten Konzentrationsbereich der mutmaßliche Kurvenverlauf gestrichelt angedeutet ist. Die aus den Gelierdiagrammen entnommenen Lösungspunkte weisen deutlich einen vom Weichmachergehalt unabhängigen Verlauf in dem Konzentrationsbereich auf, in welchem Abkühlungs- und Erwärmungskurve sich überschneiden. Beim System PVC-Trikresylphosphat schließt sich selbst der Lösungspunkt der 2%igen PVC-Suspension der parallel zur Abzisse verlaufenden Kurve an. Nach niederen Weichmacher-Konzentrationen hin fällt unterhalb des Molenbruches 0,15 (bzw. 0,20 beim Trikresylphosphat) die Lösungstemperatur stark ab, um vom Molenbruch 0,08—0,10 ab anscheinend wieder unabhängig vom Weichmachergehalt zu werden.

Vom Dimethylphthalat über Diäthyl- und Dibutyl- zum Dioktylphthalat — also mit zunehmender Länge des aliphatischen Restes — verschieben sich die Lösungspunkte regelmäßig zu höheren Temperaturen. Dieses Ergebnis steht scheinbar in gewissem Gegensatz zu Resultaten, die F. Würstlin und H. Klein nach der viskosimetrischen Methode von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein an 1%igen PVC-Suspensionen gewannen (4). In der genannten Arbeit wird nämlich die jeweilige Temperatur des Maximums der viskosimetrischen Erwärmungskurve zur Konstitution des betreffenden Weichmachers in Beziehung gesetzt. So finden die Autoren für die Reihe der homologen Phthalsäureester, daß die Temperatur des Viskositätsmaximums, ausgehend vom Dimethylphthalat, zunächst abnimmt, um dann vom Di-n-Butylphthalat an wieder anzusteigen. Sie glauben darin eine Parallele zu Messungen von P. M. Doty und H. S. Zable (5) sehen zu sollen. Letztere hatten auf Grund osmotischer Messungen festgestellt, daß die von Huggins (6) und Flory (7) als halb empirische Wechselwirkungskonstante definierte Größe μ in der Reihe der homologen Phthalsäureester beim Di-n-hexylphthalat einen Extremwert besitzt, der einem besonders

ohen Lösungsvermögen dieses Weichmachers für PVC entsprechen sollte.

Wir möchten dazu bemerken, daß nach den bisherigen Erfahrungen zwischen Viskositätsmaximum und Lösungspunkt stets ein erheblicher, von Fall zu Fall verschieden großer Temperaturunterschied beobachtet wird und daß unserer Ansicht nach die Lage des Lösungspunktes eine für das Lösungsmittel charakteristische Größe ist, während dies von der Lage des Viskositätsmaximums nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen nicht behauptet werden kann. Infolgedessen erscheint die Lösungstemperatur geeigneter als die Temperatur des Viskositätsmaximums für eine Diskussion der Wechselwirkung PVC-Weichmacher im Zusammenhang mit der Konstitution der betreffenden Weichmacher.

III.

Im vorangegangenen Abschnitt haben wir gezeigt, wie die Lösungspunkte von PVC-Weichmacher-Gemischen von deren Zusammensetzung abhängen. Dabei stellten sich zwei Weichmacher-Konzentrationen als besonders charakteristisch heraus, erstens die Konzentration, die dem Molenbruch 0,15 (bei Phthalsäureestern) bzw. 0,20 (bei Trikresylphosphat) entspricht und von der ab das Gelierdiagramm ein charakteristisches Überschneiden von Erwärmungs- und Abkühlungskurve zeigt, und zweitens die Konzentration, die etwa halb so groß ist (Molenbruch 0,8 bei Phthalsäureestern; 0,10 bei Trikresylphosphat) und bei der der abfallende Teil der Kurven nach kleineren Weichmacher-Konzentrationen hin anscheinend wieder in einen parallel zur Abszisse verlaufenden Ast einbiegt.

Es liegt nun der Gedanke nahe, daß diese deutlich sich abzeichnenden Weichmacherkonzentrationen verschiedenen Solvatationszuständen des PVC entsprechen. Die Tatsache, daß in der Reihe der Phthalsäureester die betreffenden charakteristischen Konzentrationen — in molaren Anteilen ausgedrückt — nicht in erkennbarem Maße von der Länge der aliphatischen Paraffinreste abhängen, unterstreicht diese Vermutung und würde bedeuten, daß die Menge des vom PVC zur Solvatation aufgenommenen Weichmachers von der Art und Anzahl der im Weichmachermolekül vorhandenen polaren Gruppen entscheidend bestimmt wird und daß die Raumbeanspruchung der an der Weichmachermolekel hängenden Paraffinketten in dieser Hinsicht höchstens von untergeordneter Bedeutung sein kann. In solchem Sinne könnte man vielleicht von einem stöchiometrisch definierten PVC-Weichmacher-Solvat sprechen, wenngleich dabei zu berücksichtigen sein wird, daß infolge von Kettenverzweigungen und anderen durch die Polymerisation bedingten Unregelmäßigkeiten im Aufbau des PVC das beobachtbare Verhältnis PVC zu Weichmacher sicherlich nicht genau der Zahl von Vinylchlorid-Einheiten entsprechen wird, die mit je einem Weichmacher-Molekül in Wechselwirkung treten können.

In diesem Zusammenhang erscheinen einige Gedanken von M. H. Fischer und M. O. Hooker (8) bemerkenswert, die bereits 1934 eine Theorie der Struktur lyophiler Kolloide am Beispiel der Seifen und Proteingele entwickelten. J. F. Ehlers und K. R. Goldstein (3) haben schon gezeigt, daß das System PVC-Weichmacher im Sinne der Vorstellungen von M. H. Fischer und M. O. Hooker verstanden werden kann und demzufolge bei hohen Weichmacherkonzentrationen als Lösung von PVC im Weichmacher, bei niedrigen Weichmacherkonzentrationen dagegen als Lösung von Weichmacher in PVC aufzufassen ist. Daher möchten wir uns hier auf die Wiedergabe folgender Sätze beschränken (8a):

„Welcher Natur sind also die „Lösungen", die entstehen, wenn sich z. B. ... Wasser in Seife bzw. in Protein „löst"? Diese Lösungen von Wasser in x sind zweifellos verschieden von jenen von x in Wasser, die uns aus dem chemischen Laboratorium bekannt sind. Wir sind der Meinung, daß das Wasser (oder irgendein anderes Lösungsmittel) in all diesen Systemen nicht mehr „frei", sondern mit dem hydratisierten (solvatisierten) Stoff fest verbunden ist. Wir glauben auch, daß diese Bindung in den meisten Fällen, wenn nicht in allen, quantitativen Charakter hat, „stöchiometrisch" ist und in diesem Sinne „chemisch" ist."

Die hier vorgetragene Ansicht, daß PVC-Weichmacher-Systeme in Abhängigkeit von der Zusammensetzung mehrere Lösungszustände erkennen lassen, wurde in jüngerer Zeit bereits von J. F. Ehlers (9) geäußert. Er diskutierte Untersuchungen von W. Birnthaler (10) über die Abhängigkeit der partiellen spezifischen Volumina von PVC und Weichmacher vom gegenseitigen Mischungsverhältnis beider Komponenten in diesem Sinne, wobei dahingestellt sei, ob die von W. Birnthaler mitgeteilten experimentellen Daten

eine Unterscheidung von fünf verschiedenen Lösungszuständen — wie J. F. Ehlers meint — tatsächlich gerechtfertigt erscheinen lassen. Jedenfalls zeigen diese Messungen des spezifischen Volumens, daß im System PVC-Trikresylphosphat bis zu einem Weichmachergehalt von 60 Gew.% das spezifische Volumen kleiner ist, als es sich unter Zugrundelegen der Mischungsregel aus den spezifischen Volumina der Komponenten errechnet. Bei der genannten Konzentration, der gleichen, bei der gerade ein Überschneiden der viskosimetrischen Erwärmungs- und Abkühlungskurve erkennbar wurde (s. Abschnitt II), mündet die Kurve des beobachteten spezifischen Volumens in die theoretische Kurve ein.

Weiterhin zeigte F. Würstlin (11) an Hand von dielektrischen Messungen — gleichfalls am System PVC-Trikresylphosphat —, daß das in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtbare tgδ-Maximum bei hohen Weichmacherkonzentrationen eine seitliche Ausbuchtung erfährt, aus der man auf die Existenz eines zweiten tgδ-Maximums, nämlich das dem reinen Weichmacher entsprechende, schließen kann. Steigert man den Weichmachergehalt noch weiter, so entwickelt sich diese Ausbuchtung der Kurve tatsächlich zu einem zweiten Maximum, wie aus der Abb. 8 hervorgeht, die der zitierten Arbeit entnommen wurde. Bei einer Konzentration von 65 Gew.% Trikresylphosphat konnte F. Würstlin gerade eine deutliche Ausbuchtung der tgδ-Temperatur-Kurve erkennen, so daß man also feststellen kann, daß übereinstimmend sowohl die Messungen des spezifischen Volumens nach W. Birnthaler als auch die dielektrischen Untersuchungen F. Würstlins sowie das oben mitgeteilte Gelierdiagramm bei praktisch dem gleichen Gehalt an Trikresylphosphat das Auftreten charakteristischer Effekte wahrnehmen lassen.

Hinsichtlich der Phthalsäureester liegen dielektrische Messungen nur für das System PVC-Di-2-äthylhexylphthalat von K. Wolf (12) vor, dessen Ergebnisse wir in Abb. 9 wiedergeben. Den Kurvenzügen ist zu entnehmen, daß jedenfalls bei einem Gehalt an Di-2-äthylhexylphthalat zwischen 50 und 60 Gew.%, entsprechend einem Molenbruch von 0,138 bis 0,194, die seitliche Verzerrung der Kurven deutlich wird, so daß also auch hier von einer Analogie zu den oben betrachteten Gelierdiagrammen der Phthalsäureester gesprochen werden kann. Um festzustellen, ob das Auftreten des dem Weichmacher zugehörigen tgδ-Maximums sich bei kürzer werdender aliphatischer Alkoholkomponente derart zu prozentual geringeren Weichmacherkonzentrationen verschiebt, daß die molare Konzentration an Weichmacher wieder dem Molenbruch 0,15 entspricht, wie dies ja beim Überschneiden der viskosimetrischen Erwärmungs- und Abkühlungskurven gefunden wurde, haben wir einige tgδ-Messungen am System PVC-Dimethylphthalat durchgeführt, die wir als Abb. 10 hier anfügen. Tatsächlich ist eine deutliche linksseitige Ausbuchtung der tgδ-Kurve bereits bei einem Gehalt von 40 Gew.% Dimethylphthalat (Molenbruch

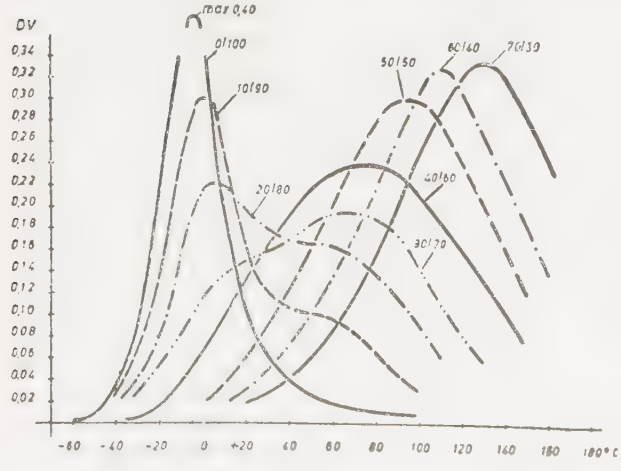


Abb. 8. Dielektrischer Verlustfaktor tg δ bei 10^7 Hz als Funktion der Temperatur für Gemische PVC-Trikresylphosphat für verschiedene Mischungsverhältnisse (nach F. Würstlin)

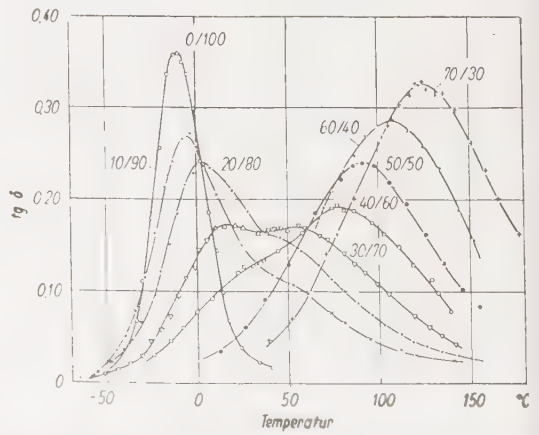


Abb. 9. Dielektrischer Verlustfaktor für Gemische PVC-Di-2-äthylhexylphthalat als Funktion der Temperatur [Parameter: Mischungsverhältnis, nach K. Wolf (12)]

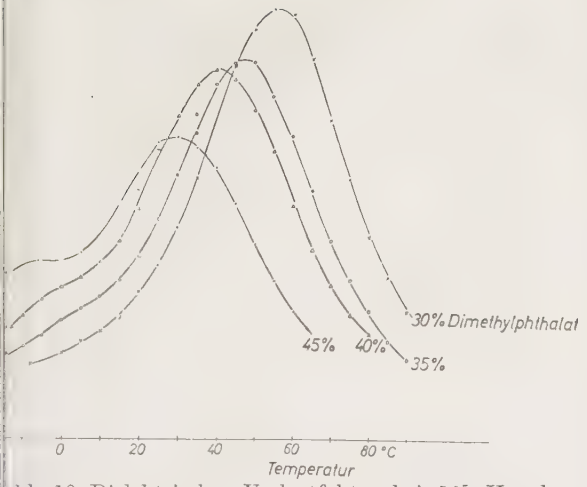


Abb. 10. Dielektrischer Verlustfaktor bei 10^5 Hz als Funktion der Temperatur für Gemische aus PVC und Dimethylphthalat

0,176) wahrzunehmen, während mit 35 Gew.% des gleichen Weichmachers (Molenbruch 0,148) ein solcher Effekt nicht mehr mit Sicherheit erkennbar ist.

Wir glauben, die Übereinstimmung der dielektrischen Messungen mit den oben erörterten Gelierdiagrammen als wesentliche Bestätigung ansehen zu dürfen für die vorgetragene Auffassung, nach der aus dem Gang der Lösungspunkte in Abhängigkeit vom molaren Gehalt an Weichmacher sowie aus der Tatsache, daß in einem scharf begrenzten Bereich molarer Weichmacher-Konzentrationen die viskosimetrischen Erwärmungs- und Abkühlungskurven sich überschneiden, geschlossen werden darf, daß zur Solvatation bestimmte molare Mengen der Weichmacher von PVC aufgenommen werden, wobei diese molaren Mengen bei unterschiedlicher Konstitution der Weichmacher sicherlich verschieden, innerhalb homologer Reihen von Weichmachern aber gleich sein werden.

Zusammenfassung

In einer vorangegangenen Mitteilung hatten wir im Anschluß an viskosimetrische Untersuchungen von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein gezeigt, daß der von den genannten Autoren eingeführte Begriff der Lösungstemperatur auch auf PVC-reichere Systeme übertragen werden kann. Wir beobachteten ferner, daß diese Temperatur, die je nach der Konstitution des Weichmachers verschieden ist, mit abnehmendem Weichmachergehalt sich nach niederen Werten hin verschiebt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nun der untersuchte Konzentrationsbereich wesentlich erweitert und dabei festgestellt, daß bei Dialkylphthalaten und Trikresylphosphat die erwähnte Abhängigkeit des Lösungspunktes vom Weichmachergehalt nur im Konzentrationsbereich von etwa 8 bis 15 bzw. 20 Molprozent Weichmacher zu beobachten ist. Bei Weichmacherkonzentrationen oberhalb dieses Bereiches bleibt die Lage des Lösungspunktes hingegen konstant.

Ferner wurde gefunden, daß im Bereich hoher Weichmacherkonzentrationen (oberhalb 15 Molprozent Dialkylphthalat bzw. 20 Molprozent Trikresylphosphat) das von J. F. Ehlers und K. R. Goldstein bei der Untersuchung von PVC-Suspensionen bereits beobachtete Überschneiden der viskosimetrischen Erwärmungs- und Abkühlungskurve auftritt, und daß im gleichen Konzentrationsbereich auch das dem nicht als Solvat gebundenen Weichmacher zugehörige tg δ-Maximum wahrgenommen werden kann, so daß beide Erscheinungen sicherlich auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen sind. Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang insbesondere, daß in der Reihe homologer Dialkylphthalate vom Dimethylphthalat bis zum Di-n-octylphthalat das Auftreten der genannten charakteristischen Erscheinungen beim gleichen molaren Mischungsverhältnis PVC/Weichmacher beobachtet wird.

Aus der Tatsache, daß die Konzentrationen von 15 Molprozent Dialkylphthalat bzw. 20 Molprozent Trikresylphosphat in solcher Weise ausgezeichnet sind, wird vermutet, daß die Wechselwirkung von PVC mit Weichmachern nicht zu einer regellosen Anhäufung von Vinylchlorid-Einheiten um je ein Weichmachermolekül — etwa im Sinne cybotaktischer Gruppen — führt, sondern daß die Solvatation des PVC als Assoziation einer Weichmachermolekel mit einer durch Art und Lage der polaren Gruppen im Weichmachermolekül gegebenen Zahl von Vinylchlorid-Einheiten zu verstehen ist.

Schrifttum

1) Hartmann, A. und F. Glander, Kolloid-Z. **137**, 79 (1954).
2) Schmidt, P., Kunststoffe **41**, 23 (1951).
3) Ehlers, J. F. und K. R. Goldstein, Kolloid-Z. **118**, 137 (1950).
4) Würstlin, F. und H. Klein, Kunststoffe, **42**, 445 (1952).
5) Doty, P. M. und H. S. Zable, J. Polym. Sci. **1**, 90 (1946).
6) Huggins, M. L., J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1712 (1942).
7) Flory, P. J., J. Chem. Phys. 9, 660 (1941); **10**, 51 (1942).
8) Fischer, M. H. und M. O. Hooker, Die lyophilen Kolloide (Dresden und Leipzig 1934).
8a) loc. cit. S. 323.
9) Ehlers, J. F., Chem. Technik, **1**, 138 (1949).
10) Birnthaler, W., Kunststoffe **38**, 11 (1948).
11) Würstlin, F., Kolloid-Z. **113**, 18 (1949).
12) Wolf, K., Kunststoffe **41**, 89 (1951).

Aus dem Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Abt. Reibungsforschung, Göttingen

Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Flüssigkeiten

Von U. Rost

(Eingegangen am 29. März 1955)

Um mathematischen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, wird bei den meisten Strömungsberechnungen die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viskosität des strömenden Mediums vernachlässigt. Man gelangt auf diese Weise auch zu brauchbaren Näherungslösungen, wenn es sich um Strömungen in Flüssigkeiten mit geringen Viskositäten handelt. Bei diesen wird nämlich durch innere Reibung nur wenig Wärme erzeugt, und außerdem ändert sich bei niedrigviskosen Flüssigkeiten die Viskosität nur wenig mit der Temperatur. Anders ist es jedoch bei Flüssigkeiten mit höheren Viskositäten. Hier kann die Rechnung mit einem konstanten Viskositätswert bestenfalls einen qualitativen Überblick über die Strömungsverhältnisse liefern. Will man auch in diesen Fällen zu quantitativen Aussagen gelangen, so muß man die Abhängigkeit der Viskosität von den Zustandsgrößen, Temperatur und Druck, schon von vornherein in den Ausgangsgleichungen mit berücksichtigen. Dazu ist es wiederum erforderlich, diese Abhängigkeiten durch Messung zu bestimmen und die Meßergebnisse in einer Formel geschlossen darzustellen.

Die vorliegende Arbeit soll sich nun ausschließlich mit der Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten befassen. Sie wird durch Viskositätsmessungen in Kapillar- oder Rotationsviskosimetern bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Es erhebt sich dabei die Frage: Ist es möglich, die bei den verschiedensten Flüssigkeiten gefundenen Meßkurven durch mathematische Funktionen von derselben Form auszudrücken, die sich nur dadurch voneinander unterscheiden, daß in ihnen einige wenige Konstanten auftreten, die von Flüssigkeit zu Flüssigkeit andere Werte besitzen? Läßt sich also mit anderen Worten das Viskositäts-Temperatur-Verhalten der verschiedensten Flüssigkeiten durch eine einzige Formel erfassen? Die Existenz einer solchen Formel würde verschiedene Vorteile mit sich bringen. Durch ihre Einführung in die hydrodynamischen Grundgleichungen und die Energiegleichung wäre man in der Lage, sowohl die in einer Strömung auftretenden Temperaturen als auch den Strömungsverlauf bei Berücksichtigung dieser Temperaturen berechnen zu können. Dabei würden die Materialkonstanten als Parameter in das Ergebnis eingehen. Um die Geschwindigkeits- und Temperaturverteilung in der Strömung einer bestimmten Flüssigkeit zu erhalten, brauchte man daher dann nur im Resultat der für alle Flüssigkeiten gemeinsam durchgeführten Rechnung für die Parameter diejenigen Werte einzusetzen, die zu der betreffenden Flüssigkeit gehören. Ein weiterer wesentlicher Vorteil, den eine solche Viskositätsformel mit sich brächte, bestände darin, daß man zur Ermittlung der Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit nur so viele Viskositätsmessungen vorzunehmen brauchte, als Materialkonstanten in der Formel auftreten, bei einer Formel mit drei Konstanten also beispielsweise nur drei.

Grundsätzlich läßt sich natürlich jeder Kurvenverlauf durch eine Reihenentwicklung darstellen. Doch dürfte eine solche Reihe für eine Verwendung in den schon bei konstanter Viskosität schwer zu lösenden Grundgleichungen viel zu kompliziert sein. Außerdem müßten zu ihrer Festlegung unendlich viele Messungen gemacht werden, da eine unendliche Reihe unendlich viele Konstanten enthält. Das Problem besteht daher darin, eine möglichst einfach gebaute Viskositätsformel zu finden, die so wenig Konstanten wie möglich enthält und doch die Viskositäts-Temperatur-Kurven der verschiedensten Flüssigkeiten mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit darzustellen vermag.

Seit den Anfängen der Viskosimetrie wurde nun im Lauf der Jahre eine große Anzahl von Viskositätsformeln aufgestellt, so unter anderem Formeln von Poiseuille, Meyer, Graetz, Slotte, Bingham, Batschinski, McLeod, Doolittle, um nur einige zu nennen. Alle diese teils durch Interpolation, teils durch roh qualitative Überlegungen gefundenen Formeln gelten jedoch entweder nur für eine kleine Gruppe von Flüssigkeiten oder aber nur in einem kleinen Temperaturbereich. Im Jahre 1921

gelang es aber dann Vogel (1), eine Beziehung aufzustellen, die die Viskositätstemperaturabhängigkeit von Flüssigkeiten besser wiederzugeben vermag als alle zuvor vorgeschlagenen Viskositätsformeln. Insbesondere zeigte es sich, daß sie auch für Schmieröle ausgezeichnet zu verwenden ist. Das erscheint heutzutage nicht mehr verwunderlich, denn diese von Vogel durch Interpolation gefundene Formel gibt, wie sich später herausstellte, genau die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wieder, die aus molekulartheoretischen Überlegungen zu erwarten ist. Dies soll im folgenden gezeigt werden.

Für die Erklärung der inneren Reibung in Flüssigkeiten müssen zwei verschiedene Mechanismen herangezogen werden, je nachdem, ob die Potentialschwellen, die die Moleküle beim Fließen überwinden müssen, groß gegenüber ihrer mittleren thermischen Energie sind oder nicht. Der erste Fall ist in gleichwertigen Theorien von Prandtl (2) und Eyring (3) behandelt worden. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Theorien besteht darin, daß Prandtl eine bestimmte Schergeschwindigkeit vorgibt und die sich daraus ergebende Schubspannung ermittelt, während bei Eyring die Schubspannung vorgegeben ist und die bei dieser sich einstellende Schergeschwindigkeit errechnet wird. Hier soll zunächst der Fall großer Potentialschwellen dem Eyringschen Vorgehen gemäß behandelt werden. Im Unterschied zu der Eyringschen Arbeit setzt die nun folgende Ableitung keinerlei Kenntnisse über die statistische Theorie der chemischen Reaktionen voraus.

Die Eyringsche Viskositätsformel

Wie aus Röntgenstrahluntersuchungen hervorgeht, besteht eine Flüssigkeit in einem gewissen Temperaturbereich oberhalb des Schmelzpunktes aus quasikristallinen Gebilden, deren Form und Lage sich langsam ändern. Diese Gebilde bestehen auch nicht dauernd aus denselben Molekülen. Immer andere Moleküle ordnen sich der Kristallform zusammen. Doch geht diese Umordnung nur langsam vor sich.

Es soll nun ein solcher Quasikristall betrachtet werden. Er unterscheidet sich von einem normalen Kristall durch sein aufgelockertes Gefüge. Ein Teil seiner Gitterplätze ist leer, da die Moleküle infolge ihrer starken Wärmebewegung herausgedampft sind. Die einem leeren Gitterplatz benachbarten Moleküle können nun infolge ihrer Wärmebewegung in die Leerstellen springen, wobei dort, wo sie herkommen, ein neuer leerer Gitterplatz entsteht. Die Leerstellen wandern also, da die Wärmebewegung keine Vorzugsrichtung besitzt, in regelloser Weise im Kristall umher. Anders wird das aber, wenn man an den Kristall von außen her eine Schubspannung τ anlegt. In diesem Falle werden nämlich die Sprünge in Richtung der Schubkraft bevorzugt.

Um zu quantitativen Aussagen zu gelangen, soll eine Molekülschicht parallel zur Schubkraft betrachtet werden. Die in ihr befindlichen Moleküle befinden sich in einem periodischen Kraftfeld, das von den Nachbarschichten herrührt. Die Länge seiner Periode sei λ_1. Damit man die Sätze der klassischen Statistik anwenden kann, die ja eine Statistik des Gleichgewichtszustandes ist, muß die Voraussetzung gemacht werden, daß die Wahrscheinlichkeit eines Molekülsprunges so klein ist, daß zwischen den einzelnen Sprüngen so viel Zeit verbleibt, daß sich jedesmal infolge des bei den Zusammenstößen der Moleküle stattfindenden Energie- und Impulsaustausches der Gleichgewichtszustand wieder einstellen kann, ehe ein neuer Sprung erfolgt. Man braucht zur Ermittlung der Viskosität nur die Sprünge in Richtung der Schubkraft und entgegengesetzt zu ihr ins Auge zu fassen. Die Sprünge in anderen Richtungen erfolgen regellos und heben sich daher in ihrer Wirkung auf. Wenn E_0 die Höhe der vom Kristallfeld der Nachbarschicht herrührenden Potentialschwellen in Schubkraftrichtung ist, so muß also vorausgesetzt werden, daß $E_0 \gg kT$ (k = Boltzmannkonstante; T = absolute Temperatur) ist. Im entgegengesetzten Grenzfall, der von Andrade (4) behandelt wurde, führt, wie schon gesagt, ein anderer Mechanismus zur Entstehung der inneren Reibung. Doch darüber soll weiter unten eingehend gesprochen werden.

Zunächst müssen Annahmen über das Profil des Potentialgebirges parallel zur Schubkraft gemacht werden. Die von den Molekülen der Nachbarschicht auf ein Molekül ausgeübten Kräfte sollen proportional zur Entfernung des Moleküls von seiner Gleichgewichtslage sein. Wählt man ein Koordinatensystem, dessen Nullpunkt im Gleichgewichtspunkt eines Moleküls liegt, dessen x-Achse die Richtung der Schubkraft besitzt und dessen y-Achse

senkrecht auf der betrachteten Flüssigkeitsschicht steht, so soll auf das Molekül, wenn es sich an der Stelle x befindet, eine Kraft wirken, deren x-Komponente durch $f_{ix} = -c\,x$ gegeben ist. Das Potentialprofil wird daher durch $\frac{c\,x^2}{2}$ dargestellt. Der höchste Wert des Potentials beträgt $E_o = \frac{c\,\lambda_1^2}{8}$, da bei $x = \frac{\lambda_1}{2}$ schon die nächste Potentialmulde beginnt. Dieses Potentialprofil wird nun durch Anlegung einer Schubspannung geändert. Bezeichnet man mit λ_3 den durchschnittlichen Abstand zweier benachbarter Moleküle der Flüssigkeitsschicht senkrecht zu τ, also parallel zur z-Achse des Koordinatensystems, so wirkt infolge der Schubspannung auf das einzelne Molekül die Kraft $f = \tau\,\lambda_1\,\lambda_3$. Insgesamt greifen also an jedem Molekül zwei Kräfte an, nämlich eine, die der Flüssigkeit von außen aufgeprägt wird, und eine, die von den Nachbarmolekülen herrührt. Für die x-Komponente der Gesamtkraft, die auf das Molekül wirkt, in dessen Gleichgewichtslage sich der Koordinatenursprung befindet, folgt daher

$$K_x = f_{ix} + f = -cx + f \qquad [1]$$

Das dieser Kraft entsprechende Potentialprofil ist durch

$$\Psi(x) = \frac{c\,x^2}{2} - fx \qquad -\frac{\lambda_1}{2} \leq x \leq \frac{\lambda_1}{2} \qquad [2]$$

gegeben. Dieser Ansatz stellt eine weitgehende Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse dar. Verwendet man bessere Näherungsannahmen, so verlaufen die Rechnungen ganz analog, werden aber bedeutend komplizierter. Da man aber bis auf andere Konstanten zum gleichen Endresultat gelangt und man insbesondere auch die gleiche Temperaturabhängigkeit erhält, empfiehlt es sich, mit dem obigen vereinfachten Ansatz zu arbeiten.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, im Gleichgewichtszustand ein Molekül in der Potentialmulde an einer Stelle zwischen x und $x + d\,x$ anzutreffen, das gleichzeitig einen Impuls besitzt, dessen x-Komponente zwischen p_x und $p_x + d\,p_x$ liegt, beträgt nach dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz:

$$w(x, p_x)\,dp_x\,dx = C\,e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{p_x^2}{2m} + \Psi(x)\right]}\,dp_x\,dx = C\,e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{p_x^2}{2m} + \frac{cx^2}{2} - fx\right]}\,dp_x\,dx. \qquad [3]$$

Darin ist m die Masse eines Moleküls und C eine Konstante, die sich aus der Bedingung errechnen läßt, daß die Summe aller dieser Wahrscheinlichkeiten gleich der Wahrscheinlichkeit q sein muß, überhaupt ein Molekül in der betrachteten Potentialmulde anzutreffen. In die Formelsprache übersetzt bedeutet das, daß

$$q = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\frac{\lambda_1}{2}}^{\frac{\lambda_1}{2}} w(x_1 p_x)\,dp_x\,dx = C\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m\,kT}}\,dp_x \int_{-\frac{\lambda_1}{2}}^{\frac{\lambda_1}{2}} e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{cx^2}{2} - fx\right]}\,dx = C \cdot I_1 \cdot I_2 \qquad [4]$$

sein muß. Das erste hierin auftretende Integral läßt sich geschlossen lösen:

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m\,kT}}\,d\,p_x = \sqrt{2\pi m\,kT}. \qquad [5]$$

Das zweite Integral kann man auf Fehlerintegrale zurückführen. Zunächst kann man es folgendermaßen umformen:

$$I_2 = \int_{-\frac{\lambda_1}{2}}^{\frac{\lambda_1}{2}} e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{cx^2}{2} - fx\right]}\,dx = e^{\frac{f^2}{2kTc}} \int_{-\frac{\lambda_1}{2}}^{\frac{\lambda_1}{2}} e^{-\frac{c}{2kT}\left(x - \frac{f}{c}\right)^2}\,dx. \qquad [6]$$

Führt man hierin die Substitution

$$\xi = \sqrt{\frac{c}{2\,kT}}\left(x - \frac{f}{c}\right);\; dx = \sqrt{\frac{2\,kT}{c}}\,d\,\xi;\; \xi_1 = \sqrt{\frac{c}{2\,kT}}\left(\frac{\lambda_1}{2} + \frac{f}{c}\right);\; \xi_2 = \sqrt{\frac{c}{2\,kT}}\left(\frac{\lambda_1}{2} - \frac{f}{c}\right) \qquad [7]$$

durch, so ergibt sich:

$$I_2 = e^{\frac{f^2}{2kTc}}\sqrt{\frac{2\,kT}{c}}\int_{-\xi_1}^{\xi_2} e^{-\xi^2}\,d\,\xi = \sqrt{\frac{2\,kT}{c}}\,e^{\frac{f^2}{2kTc}}\left[\Phi(\xi_2) - \Phi(-\xi_1)\right]\frac{\sqrt{\pi}}{2}. \qquad [8]$$

Hierin sind $\Phi(-\xi_1)$ und $\Phi(\xi_2)$ die Fehlerintegrale für die Argumente $-\xi_1$ und ξ_2.

Um wesentliche Vereinfachungen vornehmen zu können, muß man sich über die Größenordnung einiger Ausdrücke Klarheit verschaffen. Eine Schubspannung von 10^5 dyn/cm² dürfte weit über den in der Praxis anwendbaren Werten liegen. Man geht daher nicht fehl, $\tau < 10^5$ dyn/cm² an-

unehmen. Ferner sind die Abstände der Moleküle in der Flüssigkeit meist kleiner als 10^{-7} cm. Man kann daher $\lambda_1 < 10^{-7}$ cm und $\lambda_3 < 10^{-7}$ cm setzen. Damit folgt:

$$f\frac{\lambda_1}{2} = \frac{\tau\,\lambda_1^2\,\lambda_3}{2} < \frac{10^5 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{-7}}{2}\ \text{erg} = 0{,}5\,10^{-16}\ \text{erg}. \qquad [9]$$

Andererseits ist nun aber mit $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/grad:

$$kT > 10^{-16} \cdot 100\ \text{erg} = 10^{-14}\ \text{erg}$$
$$\text{für } T \geq 100^\circ\ K = -173^\circ\ C. \qquad [10]$$

Man kann daher schreiben:

$$f\frac{\lambda_1}{2} < 0{,}5 \cdot 10^{-16}\ \text{erg} << 10^{-14}\ \text{erg} < kT$$
$$\text{oder } f\frac{\lambda_1}{2} << kT \qquad [11]$$

Nimmt man noch die Voraussetzung $E_o \gg k\,T$ der hier behandelten Theorie hinzu, so erhält man:

$$E_o = \frac{c\,\lambda_1^2}{8} >> kT >> f\frac{\lambda_1}{2}. \qquad [12]$$

Bei mehrfacher Anwendung dieser Ungleichung folgt für ξ_2:

$$\xi_2 = \sqrt{\frac{c}{2\,kT}}\left[\frac{\lambda_1}{2} - \frac{f}{c}\right] = \sqrt{\frac{c}{2\,kT}}\,\frac{2}{\lambda_1 c}\left[\frac{c\,\lambda_1^2}{4} - f\frac{\lambda_1}{2}\right] \approx \sqrt{\frac{c}{2\,kT}}\,\frac{2}{\lambda_1 c}\,\frac{c\,\lambda_1^2}{4} = \sqrt{\frac{c\,\lambda_1^2}{8\,kT}} >> 1 \qquad [13]$$

Da ξ_1 größer als ξ_2 ist, so gilt also auch:

$$\xi_1 > \xi_2 >> 1 \qquad [14]$$

Das Fehlerintegral ist eine monoton nach eins ansteigende Funktion. Da nun schon $\Phi\,(3) = 0{,}99998$ ist, so begeht man keinen großen Fehler, wenn man

$$\Phi\,(\xi_2) - \Phi\,(-\xi_1) = \Phi\,(\xi_2) + \Phi\,(\xi_1) \approx 2 \qquad [15]$$

setzt. Ferner ist:

$$\frac{f^2}{2\,kTc} = \frac{f^2\,\frac{\lambda_1^2}{4}}{(kT)^2} \cdot \frac{kT}{\frac{4\,c\,\lambda_1^2}{8}} = \frac{1}{4}\left(\frac{f\frac{\lambda_1}{2}}{kT}\right)^2 \frac{kT}{\frac{c\,\lambda_1^2}{8}}. \qquad [16]$$

Dieser Ausdruck ist klein gegen eins, da es die beiden letzten Faktoren sind, wie man es unschwer aus der Ungleichung [12] erkennt. Man kann daher in guter Annäherung

$$e^{\frac{f^2}{2\,kTc}} \approx 1 \qquad [17]$$

setzen. Damit folgt für I_2

$$I_2 = \sqrt{\frac{2\,\pi\,kT}{c}} \qquad [18]$$

und für $I_1\,I_2$:

$$I_1 I_2 = \sqrt{2\pi\,m\,kT}\,\sqrt{\frac{2\,\pi\,kT}{c}} = 2\pi\,\sqrt{\frac{m}{c}}\,kT = \frac{kT}{\nu}$$
$$\text{mit } \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c}{m}}. \qquad [19]$$

Dabei ist ν die Frequenz der Gitterschwingungen der Moleküle. Unter Verwendung dieses Ausdrucks folgt dann schließlich für C aus Gleichung [4]:

$$C = \frac{q}{I_1\,I_2} = \frac{q\nu}{kT}. \qquad [20]$$

Setzt man diesen Wert noch in die Gleichung [3] ein, so ergibt sich:

$$w\,(x, p_x)\,dp_x\,dx = \frac{q\nu}{kT}\,e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{p_x^2}{2m} + \frac{cx^2}{2} - fx\right]}\,dp_x\,dx. \qquad [21]$$

Für Sprünge kommen nur solche Moleküle in Frage, die sich auf einem Potentialberg, also entweder bei $x = \frac{\lambda_1}{2}$ oder bei $x = -\frac{\lambda_1}{2}$, befinden. Von diesen können aber nur die Moleküle einen Sprung ausführen, die einen Impuls besitzen, der eine Komponente in Richtung auf die anschließende Potentialmulde hat. Darüber hinaus soll angenommen werden, daß es nur dann zu einem Sprung kommt, wenn die in Sprungrichtung gelegene benachbarte Potentialmulde unbesetzt ist. Sprünge in besetzte Mulden hinein erfordern eine bedeutend höhere Energie, da bei ihnen das Nachbarmolekül noch verdrängt werden muß. Sie sind daher bedeutend unwahrscheinlicher und demgemäß sehr selten. Ihre Anzahl kann gegenüber den Sprüngen in unbesetzte Mulden vernachlässigt werden. Um die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Molekülen zu erhalten, die Vorwärtssprünge ausführen, muß man daher die Wahrscheinlichkeit $w\,(\frac{\lambda_1}{2},\ p)\ d\,p\ \ d\,x$ mit $p = |p_x| \geq 0$ bilden und diese noch mit der Wahrscheinlichkeit dafür multiplizieren, daß die Nachbarmulde leer ist. Ebenso gewinnt man die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von rückwärts springenden Molekülen durch Bildung von $w\,(-\frac{\lambda_1}{2},\ -p)\ d\,p\ d\,x$ mit $p = |p_x| \geq 0$ und Multiplikation mit der Wahrscheinlichkeit für das Unbesetztsein der Nachbarmulde. Die Wahrscheinlichkeiten gelten jeweils nur für die springenden Moleküle, die einen Impuls besitzen, dessen x-Komponente betragsmäßig zwischen p und $p + d\,p$ liegt.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, wird noch die Wahrscheinlichkeit dafür benötigt, daß die einer besetzten Potential-

mulde benachbarte Mulde unbesetzt ist. Angenommen, es seien in der betrachteten Flüssigkeitsschicht N Potentialmulden vorhanden und es ständen n Moleküle zur Besetzung derselben zur Verfügung, dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine bestimmte Mulde besetzt ist, gegeben durch

$$q = \frac{n}{N}. \qquad [22]$$

Wenn die ins Auge gefaßte Mulde besetzt ist, so können sich die übrigen $n - 1$ Moleküle auf $N - 1$ Mulden verteilen. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Nachbarplatz besetzt ist, beträgt daher:

$$\frac{n}{N} \cdot \frac{1}{1}. \qquad [23]$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß er unbesetzt ist, ist durch die zugehörige Komplementärwahrscheinlichkeit gegeben, also durch:

$$1 - \frac{n}{N} \cdot \frac{1}{1} = \frac{N}{N} - \frac{n}{N} \cdot \frac{1}{1} = \frac{1 - \frac{n}{N}}{1 - \frac{1}{N}} \approx 1 - q. \qquad [24]$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß N eine sehr große Zahl sein muß, damit die Anwendung einer Statistik überhaupt vernünftig ist.

Danach ergibt sich als Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von vorwärts springenden Molekülen

$$w_s^+(p)\, d\,p\, dx = (1-q)\, w\left(\frac{\lambda_1}{2}, p\right) d\,p\, dx = q\,(1-q)\, \frac{\nu}{kT}\, e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{p^2}{2m} + E_0 - f\frac{\lambda_1}{2}\right]} d\,p\, dx \qquad \text{mit } p \geq 0 \quad [25]$$

und als Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von rückwärts springenden Molekülen (Formel 26):

$$w_s^-(p)\, d\,p\, dx = (1-q)\, w\left(-\frac{\lambda_1}{2} - p\right) d\,p\, dx = q\,(1-q)\, \frac{\nu}{kT}\, e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{p^2}{2m} + E_0 + f\frac{\lambda_1}{2}\right]} dp\, dx \qquad \text{mit } p \geq 0 \quad [26]$$

Obwohl $f\frac{\lambda_1}{2} << E_0$ ist und sich somit w_s^+ und w_s^- nur wenig voneinander unterscheiden, darf $f\frac{\lambda_1}{2}$ im Exponenten der beiden Ausdrücke nicht gegenüber den übrigen Größen vernachlässigt, die beiden Wahrscheinlichkeiten also nicht als gleich groß angenommen werden. Wie noch gezeigt werden wird, hängt nämlich die relative Geschwindigkeit zwischen den betrachteten benachbarten Schichten und somit auch die Viskosität nicht von der Zahl der Vorwärts- und Rückwärtssprünge, sondern von ihrer Differenz ab. Es kommt daher gerade auf die kleinen Unterschiede zwischen w_s^+ und w_s^- an.

Wenn N Potentialmulden in der betrachteten Flüssigkeitsschicht vorhanden sind, wobei N eine große Zahl sein soll, bekommt man die Anzahl der im Gleichgewichtszustand in einem Intervall von der Größe dx auf den Potentialbergen vorhandenen sprungfähigen Moleküle mit einem Impuls, dessen x-Komponente einen Betrag zwischen p und $p + dp$ besitzt, durch Multiplikation der obigen Wahrscheinlichkeiten mit N.

$$a^+(p)\, dp\, dx = N\, q\,(1-q)\, \frac{\nu}{kT}\, e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{p^2}{2m} + E_0 - f\frac{\lambda_1}{2}\right]} dp\, dx \qquad \text{mit } p \geq 0 \quad [27]$$

und

$$a^-(p)\, dp\, dx = N\, q\,(1-q)\, \frac{\nu}{kT}\, e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{p^2}{2m} + E_0 + f\frac{\lambda_1}{2}\right]} dp\, dx \qquad \text{mit } p \geq 0 \quad [28]$$

Da die hierdurch erfaßten Moleküle alle eine mittlere Geschwindigkeit $\frac{p}{m}$ besitzen, so sind in der Zeit $\frac{dx}{p/m} = \frac{m\,dx}{p}$ alle diese Moleküle aus dem betrachteten Intervall von der Größe dx in die nächste Potentialmulde geflogen und haben daher je einen Sprung vollzogen. Pro Zeiteinheit sind also

$$a^+(p)\, dp\, dx \cdot \frac{p}{m\,dx} = \frac{a^+(p)\, p\, dp}{m} = N\,q\,(1-q)\, \frac{\nu}{m\,kT}\, e^{-\frac{1}{kT}\left[E_0 - f\frac{\lambda_1}{2}\right]} \cdot p\, e^{-\frac{p^2}{2m\,kT}} dp \qquad [29]$$

Vorwärtssprünge mit dem Impuls p erfolgt, während die Zahl der sich in der Zeiteinheit vollziehenden Rückwärtssprünge

$$a^-(p)\, dp\, dx \cdot \frac{p}{m\,dx} = \frac{a^-(p)\, p\, dp}{m} = N\,q\,(1-q)\, \frac{\nu}{m\,kT}\, e^{-\frac{1}{kT}\left[E_0 + f\frac{\lambda_1}{2}\right]} \cdot p\, e^{-\frac{p^2}{2m\,kT}} dp \qquad [30]$$

eträgt. Nach den gemachten Voraussetungen bildet sich der Gleichgewichtszutand durch Molekülzusammenstöße zwihen den einzelnen Sprüngen immer wieer neu aus. Es werden daher den Interallen auf den Potentialbergen ebenso iele neue Moleküle zugeführt, wie durch prünge verloren gegangen sind, so daß die Iolekülverteilung im Mittel immer dielbe bleibt. Die obigen Sprungzahlen beiehen sich nur auf die Sprünge der Moleüle, die beim Sprung einen Impuls mit iner x-Komponente vom Betrage p beitzen. Die Zahl aller in der Zeiteinheit pringenden Moleküle gewinnt man durch ummierung über alle möglichen p-Werte, lso durch Integration über p von 0 bis ∞. n der Zeiteinheit springen daher

$$n_s^+ = \int_0^\infty \frac{a^+(p)\,p}{m}\,dp = N\,q\,(1-q)\,\frac{\nu}{m\,kT}\,e^{-\frac{1}{kT}\left[E_0 - f\frac{\lambda_1}{2}\right]} \int_0^\infty p\,e^{-\frac{p^2}{2m\,kT}}\,d\,p \qquad [31]$$

Moleküle vorwärts und

$$n_s^- = \int_0^\infty \frac{a^-(p)\,p}{m}\,dp = N\,q\,(1-q)\,\frac{\nu}{m\,kT}\,e^{-\frac{1}{kT}\left[E_0 + f\frac{\lambda_1}{2}\right]} \int_0^\infty p\,e^{-\frac{p^2}{2m\,kT}}\,d\,p \qquad [32]$$

Moleküle rückwärts. Das in beiden Ausdrücken auftretende Integral läßt sich geschlossen integrieren:

$$\int_0^\infty p\,e^{-\frac{p^2}{2\,mkT}}\,dp = m\,kT \qquad [33]$$

Damit folgt aus Gleichung [31]

$$n_s^+ = N\,q\,(1-q)\,\nu\,e^{-\frac{1}{kT}\left[E_0 - f\frac{\lambda_1}{2}\right]} \qquad [34]$$

nd aus Gleichung [32]:

$$n_s^- = N\,q\,(1-q)\,\nu\,e^{-\frac{1}{kT}\left[E_0 + f\frac{\lambda_1}{2}\right]}. \qquad [35]$$

Von den n_s^+ pro Zeiteinheit erfolgenden orwärtssprüngen tragen nun n_s^- zur Vorärtsbewegung der Flüssigkeitsschicht ichts bei, denn sie werden durch die n_s^- ückwärtssprünge aufgehoben. Resulerend rufen also nur

$$n_s^+ - n_s^- = N\,q\,(1-q)\,\nu\,e^{-\frac{E_0}{kT}}\left[e^{\frac{f\lambda_1}{2kT}} - e^{-\frac{f\lambda_1}{2kT}}\right] \quad 2\,N\,q\,(1-q)\,\nu\,\mathrm{Sin}\left(\frac{f\,\lambda_1}{2\,kT}\right)e^{-\frac{E_0}{kT}} \qquad [36]$$

orwärtssprünge pro Zeiteinheit eine Relavbewegung gegenüber dem Potentialprol, also gegenüber der Nachbarschicht heror. Wenn statt dessen alle n Moleküle nen Vorwärtssprung in der Sekunde ausühren würden, so wäre die sekundliche Verschiebung der Flüssigkeitsschicht relativ zur benachbarten Schicht gleich λ_1. Dann würde der Geschwindigkeitsgradient $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ betragen, wenn man unter λ_2 den Abstand der Schichten versteht. In Wirklichkeit führen aber resultierend, wie schon gesagt, nur $n_s^+ - n_s^-$ Moleküle pro Zeiteinheit Vorwärtssprünge aus. Daher folgt für den tatsächlich auftretenden Geschwindigkeitsgradienten:

$$\frac{du}{dy} = \frac{n_s^+ - n_s^-}{n}\,\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{2\,N\,q\,(1-q)\,\nu\,\lambda_1}{n\,\lambda_2}\,\mathrm{Sin}\left(\frac{f\,\lambda_1}{2kT}\right)e^{-\frac{E_0}{kT}} \qquad [37]$$

Dabei ist u die makroskopische Geschwindigkeit der Schicht. Sie liegt in der x-Richtung und hängt nur von der y-Koordinate ab. Mit $q = \frac{n}{N}$ und $f = \tau\ \lambda_1\ \lambda_3$ folgt aus Gleichung [37]:

$$\frac{du}{dy} = \frac{2\,\lambda_1\,\nu\,(1-q)}{\lambda_2}\,e^{-\frac{E_0}{kT}}\,\mathrm{Sin}\left(\frac{\tau\,\lambda_1^2\,\lambda_3}{2\,kT}\right). \qquad [38]$$

Nach der oben durchgeführten Abschätzung ist nun gemäß Ungleichung [12] in den praktisch vorkommenden Fällen: $f\,\frac{\lambda_1}{2} << kT$. Man kann daher den Sin in eine Potenzreihe entwickeln und diese nach dem ersten Glied abbrechen. Dann erhält man:

$$\frac{du}{dy} = \frac{2\,\lambda_1\,\nu\,(1-q)}{2\,\lambda_2\,kT}\,\lambda_1^2\lambda_3\,e^{-\frac{E_0}{kT}}\cdot\tau = \frac{(1-q)\,\lambda_1^3\,\lambda_3\,\nu}{\lambda_2\,k}\,\frac{e^{-\frac{E_0}{kT}}}{T}\cdot\tau. \qquad [39]$$

Für die Viskosität, also den Quotienten aus Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle, folgt daraus:

$$\eta_{Qu.\ K.} = \frac{\tau}{du/dy} = \frac{\lambda_2\,k}{(1-q)\,\lambda_1^3\lambda_3\,\nu}\,T\,e^{\frac{E_0}{kT}}. \qquad [40]$$

Führt man hierin noch für ν den aus den Gleichungen [19] und [12] folgenden Wert

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c}{m}}\,\frac{1}{\pi\,\lambda_1}\sqrt{\frac{2\,E_0}{m}} \qquad [41]$$

ein, so ergibt sich schließlich:

$$\eta_{Qu.K.} = \frac{\pi k \sqrt{m}}{\sqrt{2}} \frac{\lambda_2}{(1 - q)\,\lambda_1^2\,\lambda_3 \sqrt{E_o}}\, T e^{\frac{E_o}{kT}} \quad [42]$$

Die Theorie liefert also in diesem Falle das Newtonsche Fließgesetz.

Liegt dagegen der Wert von $f \frac{\lambda_1}{2}$ in der Größenordnung von kT, wie es bei Flüssigkeiten der Fall sein kann, bei denen die Gitterkonstanten der Quasikristalle nicht sämtlich unter dem bei der Abschätzung [9] verwendeten Wert 10^{-7} cm liegen, so kann die Potenzreihe des Sin nicht mehr nach dem ersten Glied abgebrochen werden. In diesen Falle gehorcht daher die Flüssigkeit, wie aus Gleichung [38] zu ersehen ist, dem Prandtlschen Fließgesetz.

Zur Ableitung der obigen Viskositätsformel wurde nur das Fließverhalten in einem Quasikristall studiert (daher der Index Qu.K.). Eine Flüssigkeit besteht nun aber aus einer großen Anzahl solcher Gebilde, die die verschiedensten Orientierungen zur angelegten Schubkraft besitzen. Da λ_1, λ_2, λ_3 und E_o von der Orientierung des betrachteten Quasikristalls abhängen, müssen, wenn man das Fließverhalten der Flüssigkeit richtig erfassen will, für diese Größen in die obige Formel Werte eingesetzt werden, die sich durch Mittelwertbildung über alle in der Flüssigkeit vorhandenen Quasikristalle ergeben. Auf diese Weise erhält man natürlich nur eine erste Annäherung, da die Mittelwertbildung eigentlich nicht erst in der Endformel vorgenommen werden dürfte.

Besteht nun eine Flüssigkeit aus Molekülen, deren Gestalt und Kraftfelder kugelsymmetrisch sind oder nur wenig von der Kugelsymmetrie abweichen, so sind λ_1, λ_2 und λ_3 jeweils gleich groß. Ferner sind in diesem Falle ihre Werte sowie auch der Wert von E_o nur in geringem Maße von der Orientierung der Quasikristalle in bezug auf die Schubkraft abhängig. Der bei der anderen, im folgenden Abschnitt zu besprechenden Gruppe von Flüssigkeiten in der Strömung auftretende Ausrichtungseffekt der Kristalle tritt daher bei diesen Flüssigkeiten kaum in Erscheinung und kann in erster Näherung vernachlässigt werden. Aus diesem Grunde kann man annehmen, daß die Kristallorientierungen auf alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt sind, und für $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$ und E_o in der Viskositätsformel Werte verwenden, die man durch Mittelwertbildung der entsprechenden Größen über alle Raumrichtungen erhält.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Flüssigkeiten, bei denen die Form der Moleküle und ihrer Kraftfelder eine ausgesprochene Vorzugsrichtung besitzen. Da in diesem Falle die Größen λ_1, λ_2, λ_3 und E_o stark von der Orientierung der Quasikristalle in Bezug auf die Schubkraft abhängen, werden diese kristallinen Gebilde dem Prinzip des kleinsten Zwanges folgend bestrebt sein, sich bei Anlegung einer Schubkraft in der Strömung so auszurichten, daß für die Aufrechterhaltung der Strömung ein möglichst kleiner Leistungsaufwand erforderlich ist. Dieser Aufwand wird zu einem Minimum, wenn die Moleküle aller Quasikristalle mit ihrer größten Ausdehnung in die Richtung der Schubkraft weisen. Denn dadurch, daß dann λ_1 den größtmöglichen Wert annimmt, während λ_2 und λ_3 kleine Werte besitzen, wird in diesem Falle die Viskosität und damit der Energieverlust durch innere Reibung zu einem Minimum. Dieser Ordnungszustand kann theoretisch jedoch nie erreicht werden, da die Wärmebewegung der Ausrichtungstendenz entgegenwirkt. Es stellt sich jeweils ein Gleichgewicht zwischen dem durch die Schubkraft hervorgerufenen Orientierungsbestreben und der desorientierenden Wirkung der Wärmebewegung ein. Dabei ist der Grad der Ausrichtung der Quasikristalle um so größer, je größer die Schubspannung und je tiefer die Temperatur ist. Ebenso, wie die Kristallorientierungen hängen aber auch die nach der Verteilung dieser Orientierungen auf die Raumrichtungen zu bildenden Mittelwerte in starkem Maße von der Schubspannung und der Temperatur ab. Flüssigkeiten, die aus Molekülen mit ausgesprochenen Vorzugsrichtungen bestehen, zeigen demnach also ein nicht-Newtonsches Verhalten, da ihre Viskosität von der Größe der Schubspannung beeinflußt wird. Bei ganz kleinen oder aber ganz großen Schubspannungen nähert sich jedoch auch das Verhalten dieser Stoffe dem einer Newtonschen Flüssigkeit. Bis zu einer von der Höhe der Temperatur abhängigen Schubspannung kann sich nämlich die Ausrichtungstendenz gegenüber der desorientierenden Wirkung der Wärme noch nicht durchsetzen. In diesem sogenannten Anfangsviskositätsbereich sind daher die Kristallorientierungen nahezu gleichmäßig auf alle Raumrichtungen verteilt. Für λ_1, λ_2, λ

nd E_o sind also in die Viskositätsformel eichmäßig über alle Raumrichtungen geldete und aus diesem Grunde von der chubspannung unabhängige Mittelwerte nzusetzen. Auch die Viskosität hängt daer in diesem Bereich nicht von der Schubpannung ab. Daß sich die Flüssigkeiten penfalls bei hohen Schubspannungen, also n Bereich der sogenannten Endviskosität, nlich wie Newtonsche verhalten, ist adurch zu erklären, daß von einer bestimmten, von der Temperatur abhängigen chubspannung an die Ausrichtung aller uasikristalle praktisch vollzogen ist. Da it wachsender Schubspannung sich dann r Ordnungszustand nicht mehr wesentch ändern kann, hängt auch in diesem Beich die Viskosität kaum noch von der chubspannung ab. In die Viskositätsrmel sind in diesem Falle für λ_1, λ_2, λ_3 nd E_o die Werte für einen vollkommen isgerichteten Quasikristall einzusetzen. m auch im nicht-Newtonschen Zwihengebiet die obige Viskositätsformel verenden zu können, muß man mit Hilfe euer statistischer Betrachtungen, deren ndividuen dieses Mal nicht die einzelnen oleküle sondern die ganzen Quasikristalle nd, die Verteilungsfunktion der Kristallrientierungen auf die einzelnen Raumchtungen ermitteln und Mittelwerte von $_1$, λ_2, λ_3 und E_o in bezug auf diese Verilungsfunktion bilden. Diese Mittelwerte erden dann natürlich sowohl von der chubspannung als auch von der Tempeatur abhängen.

Nicht nur der Ausrichtungseffekt bringt s mit sich, daß die in die Viskositätsformel inzusetzenden Mittelwerte von der Temeratur abhängen. Eine weitere, wenn auch eit geringere Temperaturabhängigkeit dieer Größen kommt dadurch zustande, daß ch die Gitterkonstanten und damit auch ie Gitterenergie mit der Temperatur ndern. Eine Erwärmung bewirkt nämlich ine Aufweitung des Gitters, also eine Verrößerung der λ-Werte und gleichzeitig ine Abnahme der Gitterenergie, da die wischen den Molekülen wirksamen Kräfte it der Entfernung abnehmen. Darüber inaus kommt noch hinzu, daß auch die Zahl der unbesetzten Gitterplätze und damit die in der Viskositätsformel auftretende Größe $1 - q$ mit der Temperatur anwächst, da immer mehr Moleküle aus der Flüssigkeit verdampfen. Diese eben erwähnten Temperaturabhängigkeiten treten auch bei Newtonschen Flüssigkeiten auf, bei denen man den Ausrichtungseffekt vernachlässigen kann.

Die folgenden Überlegungen sollen sich nun nur auf Newtonsche Flüssigkeiten beschränken. Bei diesen sind die Orientierungen der Quasikristalle gleichmäßig über alle Raumrichtungen verteilt. Man muß daher, um die tatsächliche Viskosität zu bekommen, in Formel [42] für λ_1, λ_2, λ_3 und E_o gleichmäßig über alle Raumrichtungen gemittelte Werte $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$ und $\bar{E}_o$ einsetzen. Man erhält also:

$$\eta = \frac{\pi k \sqrt{m}}{\sqrt{2}} \frac{T e^{\frac{E_o}{kT}}}{(1-q)\lambda^2 \sqrt{E_o}}. \qquad [43]$$

Um zu sehen, inwieweit die Änderung von η mit der Temperatur auf die Änderung der einzelnen Größen λ, E_o und q zurückzuführen ist, soll die logarithmische Ableitung von Gleichung [43] gebildet werden:

$$\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} = \frac{1}{T} - \frac{\bar{E}_o}{kT^2} + \frac{1}{kT}\frac{d\bar{E}_o}{dT} - \frac{1}{2\bar{E}_o}\frac{d\bar{E}_o}{dT} + \frac{1}{1-q}\frac{dq}{dT} - \frac{2}{\bar{\lambda}}\frac{d\lambda}{dT}$$

$$= \frac{1}{T}\left[1 - \frac{\bar{E}_o}{kT}\right] + \frac{1}{2E_o}\frac{dE_o}{dT}\left[\frac{2\bar{E}_o}{kT} - 1\right] + \frac{1}{1-q}\frac{dq}{dT} - \frac{2}{\bar{\lambda}}\frac{d\lambda}{dT}. \qquad [44]$$

Wie man aus der letzten Schreibweise ersieht, können die Glieder $\frac{1}{T}$ und $\frac{1}{2E_o}\frac{dE_o}{dT}$ gegenüber $\frac{E_o}{kT^2}$ bzw. $\frac{1}{kT}\frac{dE_o}{dT}$ vernachlässigt werden, da ja nach Voraussetzung $\frac{E_o}{kT} \gg 1$ sein sollte.

Um die Größenordnung der beiden letzten Glieder abschätzen zu können, muß man sie durch makroskopisch meßbare Größen ausdrücken. Es sind dies vor allem die kubischen Ausdehnungskoeffizienten α und β der Stoffe im festen und im flüssigen Zustand. Sie sind definiert als die logarithmische Ableitung der Volumina einer bestimmten Stoffmenge nach der Temperatur. α und β unterscheiden sich dabei wesentlich in ihren Zahlenwerten. Während beim festen Körper die Volumenausdehnung einer bestimmten Stoffmenge gleich der Ausdehnung seines Kristallgitters ist, da ja im

Festkörper auf jeden Gitterplatz ein Molekül kommt, ist das bei einer Flüssigkeit nicht der Fall. Hier ist eine Anzahl von Potentialmulden unbesetzt, und es dampfen bei Erwärmung immer mehr Moleküle aus dem Gitter heraus, so daß derselbe Gitterbereich, also eine konstante Anzahl von Potentialmulden, immer weniger Moleküle enthält. Das Volumen, das eine bestimmte Substanzmenge einnimmt, wächst daher bei einem Temperaturanstieg stärker, als es der Ausdehnung des Kristallgitters entspricht. Da der Ausdehnungskoeffizient des Kristallgitters gleich dem Ausdehnungskoeffizienten des Stoffes im festen Zustand ist, ist also β immer größer als α. Es soll nun ein Gitterbereich von L Potentialmulden (L = Loschmidtsche Zahl) betrachtet werden. Bei einer Temperatur T beansprucht er einen Raum von der Größe $L\,\varepsilon\,\lambda_T{}^3$ (ε = ein von der Struktur des Gitters abhängiger Proportionalitätsfaktor), da das Volumen einer einzigen Potentialmulde proportional zur dritten Potenz der mittleren Gitterkonstante λ_T ist. Von diesen L Mulden seien bei der Temperatur T nur n_T mit Molekülen besetzt, so daß also die Besetzungswahrscheinlichkeit q durch $\frac{n_T}{L}$ gegeben ist. Wenn n_T Moleküle im Volumen $L\,\varepsilon\,\lambda_T{}^3$ enthalten sind, so beträgt das Molvolumen V_T, also das Volumen, das L Moleküle beanspruchen,

$$V_T = \frac{L^2\,\varepsilon\,\lambda_T{}^3}{n_T} = \frac{L\,\varepsilon\,\lambda_T{}^3}{q}, \qquad [45]$$

das heißt: Es ist

$$q = \frac{L\,\varepsilon\,\lambda_T{}^3}{V_T}. \qquad [46]$$

Durch logarithmische Differentiation dieses Ausdrucks nach der Temperatur ergibt sich

$$\frac{1}{q}\frac{dq}{dT} = -\frac{1}{V_T}\frac{dV_T}{dT} + \frac{1}{\lambda_T{}^3}\frac{d\lambda_T{}^3}{dT} = -(\beta-\alpha) \qquad [47]$$

und damit

$$\frac{1}{1}\frac{dq}{q\,dT} - (\beta-\alpha)\,\frac{1}{\frac{q}{q}} = -(\beta-\alpha)\frac{1}{1/q} - 1$$

$$= -(\beta-\alpha)\frac{1}{\frac{V_T}{L\varepsilon\,\bar{\lambda}_T{}^3} - 1} = \frac{-(\beta-\alpha)}{\frac{V_T}{L\varepsilon\,\bar{\lambda}_{T_s}{}^3}\frac{\bar{\lambda}_{T_s}{}^3}{\bar{\lambda}^3{}_T} - 1}, \qquad [48]$$

T_s = absolute Temperatur des Schmelzpunktes.

Hierin ist

$$V_{fst,\,T_s} = L\,\varepsilon\,\lambda_{T_s}{}^3 \qquad [49]$$

das Molvolumen des festen Stoffes am Schmelzpunkt, das vom Molvolumen der Flüssigkeit am Schmelzpunkt wohl zu unterscheiden ist. Denn der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand kommt dadurch zustande, daß eine Anzahl von Molekülen aus dem Gitter herausdampft. Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, ist damit eine Vermehrung des Molvolumens verbunden. Diese Volumenvermehrung $\Delta V_{Schm.}$ ist wie α und β eine makroskopisch meßbare Größe. Zwischen den beiden Molvolumina am Schmelzpunkt besteht daher die Beziehung:

$$V_{T_s} = V_{fst,\,T_s} + \Delta V_{Schm.} \qquad [50]$$

Ferner kann man sowohl V_T aus V_{T_s} als auch $\lambda_T{}^3$ aus $\lambda_{T_s}{}^3$ unter Benutzung der Ausdehnungskoeffizienten α und β errechnen. Es gilt nämlich, wofern $T - T_s$ nicht zu groß ist,

$$V_T \approx V_{T_s}[1 + \beta\,(T - T_s)] \qquad [51]$$

und

$$\lambda_T{}^3 \approx \lambda_{T_s}{}^3[1 + \alpha\,(T - T_s)]. \qquad [52]$$

Dabei ist von der Tatsache Gebrauch gemacht worden, daß es sich bei α und β um sehr kleine Größen handelt. Mit Hilfe der letzten drei Beziehungen läßt sich der auf der rechten Seite von Gleichung [48] im Nenner stehende Ausdruck folgendermaßen umformen:

$$\frac{V_T}{L\varepsilon\,\lambda_{T_s}{}^3}\frac{\lambda_{T_s}{}^3}{\lambda_T{}^3} - 1 \approx \frac{V_{T_s}[1+\beta\,(T-T_s)]}{(V_{T_s} - \Delta V_{Schm})[1+\alpha\,(T-T_s)]} - 1 \approx \frac{V_{T_s}}{V_{T_s} - \Delta V_{Schm}}[1+\beta\,(T-T_s)][1-\alpha\,(T-T_s)] - 1$$

$$\approx \frac{V_{T_s}[1+(\beta-\alpha)\,(T-T_s)]}{V_{T_s} - \Delta V_{Schm}} - \frac{(V_{T_s} - \Delta V_{Schm})}{V_{T_s} - \Delta V_{Schm}} = \frac{\Delta V_{Schm} + V_{T_s}(\beta-\alpha)\,(T-T_s)}{V_{T_s} - \Delta V_{Schm}}. \qquad [53]$$

Damit folgt

$$\left|\frac{1}{1}\frac{dq}{q\,dT}\right| \approx (\beta-\alpha)\,\frac{V_{T_s} - \Delta V_{Schm}}{\Delta V_{Schm} + V_{T_s}(\beta-\alpha)\,(T-T_s)} \leq (\beta-\alpha)\left[\frac{V_{T_s}}{\Delta V_{Schm}} - 1\right] = \left|\left(\frac{1}{1}\frac{dq}{q\,dT}\right)_{T_s}\right| \qquad [54]$$

sämtliche in diesem Ausdruck auftretenden Größen sind der Messung zugänglich. Leider war es jedoch nur möglich, ihn für drei verschiedene Flüssigkeiten zu berechnen, da nur für Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigsäure alle dazu benötigten Werte zu finden waren. Die Ausrechnung ergab für $\left|\left(\frac{1}{1-q}\frac{dq}{dT}\right)_{T_s}\right|$ die Werte $1 \cdot 10^{-3}\mathrm{grad}^{-1}$, $1{,}7 \cdot 10^{-2}\mathrm{grad}^{-1}$ und $3{,}9 \cdot 10^{-3}\mathrm{grad}^{-1}$. Es zeigt sich also, daß sie alle in der Größenordnung des Gliedes $\frac{1}{\bar{T}}$ liegen. Da die angegebenen Werte obere Grenzen für den Ausdruck $\frac{1}{1-q}\frac{dq}{dT}$ sind, kann dieser in Gleichung [44] ebenso wie $\frac{1}{\bar{T}}$ gegenüber $\frac{\bar{E}_o}{kT^2}$ vernachlässigt werden, zumal sich beide Größen wegen ihres entgegengesetzten Vorzeichens sogar noch teilweise aufheben. Ebenso kann auch das letzte Glied der eben erwähnten Gleichung vernachlässigt werden. Denn es ist

$$\frac{1}{\bar{\lambda}_T}\frac{d\bar{\lambda}_T}{dT} - \frac{1}{3}\frac{1}{\bar{\lambda}_T{}^3}\frac{d\bar{\lambda}_T{}^3}{dT} = \frac{\alpha}{3}. \qquad [55]$$

wobei α bei den verschiedenen Flüssigkeiten Werte besitzt, die sämtlich kleiner als $1 \cdot 10^{-4}\mathrm{grad}^{-1}$ sind.

Führt man in Gleichung [44] alle die eben besprochenen Vernachlässigungen durch, so verbleibt schließlich:

$$\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} = -\frac{E_o}{kT^2} + \frac{1}{kT}\frac{dE_o}{dT} = \frac{d}{dT}\left(\frac{E_o}{kT}\right) \qquad [56]$$

Hieraus findet man durch Integration unter Einführung einer Integrationskonstante A als Näherungsformel für die Viskosität Newtonscher Flüssigkeiten:

$$\eta = Ae^{\frac{E_o(T)}{kT}} \qquad [57]$$

Man sieht also, daß man in der Viskositätsformel [43] die Temperaturabhängigkeit des Faktors der Exponentialfunktion in erster Näherung gegenüber der Temperaturabhängigkeit der Exponentialfunktion selbst vernachlässigen kann.

Die Andradesche Viskositätsformel

Zu einer Viskositäts-Temperatur-Formel von derselben Gestalt gelangt auch Andrade (4), der in seinen Überlegungen den anderen Grenzfall $E_o \ll kT$ behandelt. Die gesamte mittlere potentielle Energie $-E$ eines Moleküls muß jedoch auch in diesem Fall ihrem Betrage nach viel größer als kT sein, da sonst kein Zusammenhalt der Moleküle in einem Quasikristall bestehen kann und die Substanz sich eher wie ein kondensiertes Gas als wie eine Flüssigkeit verhält.) Es handelt sich dabei allerdings weniger um eine physikalisch bis ins Letzte durchdachte Theorie, sondern mehr um ein Programm, das vielleicht einmal zu einer solchen Theorie führen kann. Daß er sich dieser Tatsache bewußt ist, hat Andrade selbst in einer neueren Arbeit (5) zum Ausdruck gebracht. Er schreibt nämlich: „Ihre ursprüngliche Ableitung (gemeint ist die Ableitung der Viskositätsformel) ist vielleicht nicht völlig einwandfrei, aber daraus abgeleitete Formeln haben erfolgreiche experimentelle Bestätigung gefunden, was die zugrunde liegende Hypothese rechtfertigt".

Voraussetzung der Eyringschen Theorie war es, daß die Moleküle zwischen zwei aufeinanderfolgenden Sprüngen mindestens so lange in den Potentialmulden verweilen, bis sich durch Energieaustausch mit der Umgebung der thermodynamische Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Nur dann ist nämlich die Verwendung des Boltzmannschen Energieverteilungsgesetzes möglich. Das heißt also, die Sprungwahrscheinlichkeit muß klein sein, es muß daher mit anderen Worten die zum Sprung erforderliche Energie einen Betrag besitzen, der groß gegenüber der mittleren thermischen Energie ist. Das ist aber bei dem nunmehr zu besprechenden Grenzfall $E_o \ll kT$ durchaus nicht mehr erfüllt. Würde man auch in diesem Falle das Boltzmannsche Gesetz anwenden, so ergäbe sich als Sprungwahrscheinlichkeit nahezu eins. Das heißt also, daß jedes Molekül sofort springt, sobald eine benachbarte Potentialmulde frei wird. Es bliebe also keine Zeit für die Einstellung des Gleichgewichtszustandes. Daher ist die Verwendung des Boltzmannschen Gesetzes hier nicht zulässig. Befindet sich im Falle $E_o \ll kT$ eine Flüssigkeitsschicht einmal in einer Relativbewegung zu den Nachbarschichten, so ist nach der Eyringschen Modellvorstellung keine äußere Energiezufuhr zur Aufrechterhaltung dieser Bewegung mehr erforderlich. Das kann man leicht folgendermaßen einsehen. Zu Beginn der Relativbewegung finden in der Hauptsache Sprünge an dem in Bewegungsrichtung gelegenen Rand der Flüssigkeitsschicht statt. Denn sämtliche dort gelegenen Mole-

küle finden in dieser Richtung unbesetzte Mulden vor. Durch diese Sprünge werden die ursprünglich von den Molekülen besetzten Potentialmulden frei, so daß sofort die nächste Molekülreihe springen kann und so fort, bis sich schließlich die gesamte Schicht in einer gleichmäßigen Bewegung befindet. Jedes Molekül, das eben einen Sprung durchgeführt hat, kann also sofort zum nächsten Sprung ansetzen, da im selben Moment die Nachbarmulde frei wird. Nirgends entsteht dadurch eine Verzögerung, daß ein Molekül erst einen Teil der beim vorherigen Sprung innegehabten Energie an die Wärmebewegung verliert und von ihr aufs Neue wieder beziehen muß, um den nächsten Sprung durchführen zu können. Wegen der großen Wahrscheinlichkeit der Sprünge und der damit verbundenen kurzen Zeit zwischen den Sprüngen kann es nämlich zu keinem Energieaustausch mit der Umgebung kommen, und das Molekül behält seine Energie bei, so daß es ohne eine äußere Energiezufuhr befähigt ist, die weiteren Sprünge auszuführen. Rücksprünge kommen überhaupt nicht mehr oder jedenfalls nur in äußerst seltenen Fällen vor. Für einen Rücksprung müßte nämlich ein Molekül nicht nur die zur Abbremsung seiner Vorwärtsbewegung benötigte Energie, sondern obendrein noch die Energie E_o, die es zum Rückwärtssprung braucht, von der Wärmebewegung geliefert bekommen. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist aber so klein, daß in der Zwischenzeit der leere Gitterplatz schon längst durch ein vorwärts springendes Molekül besetzt sein wird, so daß nun erst recht kein Rücksprung mehr erfolgen kann. Da nun aber im Gegensatz zu den vorstehenden Überlegungen in Wirklichkeit zur Aufrechterhaltung der Relativbewegung zwischen Flüssigkeitsschichten eine Energie von außen zugeführt werden muß, also eine Schubkraft dazu erforderlich ist, muß diese auf Grund eines anderen Mechanismus zustandekommen als dem, der der Eyringschen Theorie zugrunde liegt.

Andrade nahm daher an, daß auch in Flüssigkeiten die innere Reibung, also das Auftreten von Schubspannungen, ähnlich wie bei Gasen, auf einen Impulsaustausch zwischen den einzelnen Flüssigkeitsschichten zurückzuführen ist. Jedoch bestehen zwischen den Impulsaustauschvorgängen in Gasen und in Flüssigkeiten wesentliche Unterschiede. Da die Moleküle in Gasen frei beweglich sind, können sie, wenn sie einmal eine betrachtete Flüssigkeitsschicht verlassen haben, auf keinen Fall zu ihr zurückkehren, ohne daß vorher mindestens ein Impulsaustausch stattgefunden hat. Andererseits beteiligen sich am Impulsaustausch in der betrachteten Schicht nicht nur Moleküle aus der Nachbarschicht, sondern auch Moleküle aus anderen Flüssigkeitsschichten, die auf ihrem Fluge bisher noch auf kein Hindernis gestoßen sind und in der betrachteten Schicht erstmals wieder einen Zusammenstoß erfahren. In Flüssigkeiten befinden sich dagegen die Moleküle im Gitter von Quasikristallen und sind daher elastisch an bestimmte Ruhelagen gebunden, um die sie Wärmeschwingungen ausführen. Dabei können sie nur bis in die Nachbarschicht gelangen. Der Impulsaustausch vollzieht sich daher in Flüssigkeiten nur zwischen Molekülen benachbarter Schichten. Während nun bei Gasen ein Impulsaustauch auf alle Fälle stattfindet, — denn die Moleküle fliegen ja so lange geradlinig weiter, bis sie irgendwo einen Zusammenstoß erfahren —, kommt es bei Flüssigkeiten nicht jedes Mal, wenn ein Molekül in die Nachbarschicht gerät, dort zu einer Impulsübertragung. Aus Gründen, die weiter unten besprochen werden sollen, erfolgt nämlich eine solche nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit φ.

Während in der Eyringschen Theorie der Bewegungszustand einer Flüssigkeitsschicht gegenüber ihrer Umgebung aus der Größe der an ihr angreifenden Kraft bestimmt wurde, geht man in der Andradeschen Theorie ebenso wie in der Theorie der Gasviskositäten von einer vorgegebenen Strömung aus und berechnet die in ihr an einer Flüssigkeitsschicht auftretenden Kraftwirkungen. Da eine Aussage über die Viskosität einer Flüssigkeit, also über den Quotienten aus der bei einer gewissen Schergeschwindigkeit in der Flüssigkeit auftretenden Schubspannung und dem doppelten der entsprechenden Komponente des Deformationsgeschwindigkeitstensors, gewonnen werden soll und die Beziehung zwischen beiden Größen nur von der Struktur der Flüssigkeit und ihrem Zustand, nicht aber von der speziellen Strömungsform abhängt, ist es gleichgültig, welche Strömung den folgenden Überlegungen zugrunde gelegt wird. Um möglichst einfache Verhältnisse zu bekommen, soll angenommen werden, daß die Strömung nur eine Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung besitzt, die außerdem nur von

ller y-Koordinate abhängen möge. Es sei also:

$$v = u\,(y)\,\mathfrak{e}_x. \qquad [58]$$

n einer solchen Strömung ist nur die Komponente

$$\dot{\gamma}_{xy} = \dot{\gamma}_{yx} = \frac{1}{2}\frac{du}{dy} \qquad [59]$$

les Deformationsgeschwindigkeitstensors von Null verschieden. Um nun die Scherviskosität aus ihrer Definitionsgleichung

$$\tau_{yx} = 2\,\eta\,\dot{\gamma}_{yx} = \eta\frac{du}{dy} \qquad [60]$$

berechnen zu können, muß daher τ_{yx}, also die x-Komponente der auf die Flächeneinheit bezogenen Kraft berechnet werden, die in der Strömung auf eine Flüssigkeitsschicht senkrecht zur y-Achse ausgeübt wird. Dabei sind nur die Kraftwirkungen des Flüssigkeitsgebietes zu berücksichtigen, das auf der einen Seite der betrachteten Flüssigkeitsschicht in Normalenrichtung liegt. Würde man auch noch die Kraftwirkungen hinzunehmen, die von der auf der anderen Seite gelegenen Flüssigkeit ausgehen, so würde sich Null ergeben, da ja wegen des Fehlens einer Beschleunigung in der Strömung die Kraftresultierenden überall in der Flüssigkeit verschwinden müssen. Liegt die betrachtete Schicht aber am Rande der Strömung, so fehlt die Flüssigkeit auf der einen Schichtseite. Es ist daher das Gleichgewicht durch Flüssigkeitskräfte allein nicht gewährleistet, sondern es muß von außen her eine Spannung angelegt werden, die den entgegengesetzt gleichen Wert der dort herrschenden Schubspannung besitzt, damit die Strömung in der angesetzten Form aufrechterhalten bleibt.

Da sich die Impulsaustauschvorgänge in Flüssigkeiten, wie schon gesagt, nur jeweils zwischen benachbarten Flüssigkeitsschichten abspielen, braucht man neben der Schicht I bei $y = y_I$ mit der Geschwindigkeit $u_I = u\,(y_I)$, in der die Schubspannung bestimmt werden soll, nur noch die Nachbarschicht II bei $y = y_{II} = y_I + \lambda_2$ mit der Geschwindigkeit $u_{II} = u\,(y_{II}) = u\,(y_I + \lambda_2) = u\,(y_I) + \left(\frac{du}{dy}\right)_I \cdot \lambda_2$ in die Betrachtung mit einzubeziehen. Hierbei ist λ_2 der Abstand zweier senkrecht zur y-Achse gelegener benachbarter Schichten.

Nun muß untersucht werden, was für Impulsänderungen mit den einzelnen Elementarvorgängen verbunden sind. Ein Molekül, das die Schicht I verläßt, nimmt seinen Impuls mu_I mit. Es bringt ihn aber wieder mit zurück, wenn es zu seiner Ausgangslage zurückkehrt, ohne vorher in Schicht II einen Zusammenstoß erlitten zu haben. Ein solcher Elementarvorgang hat also keine Impulsänderung der Schichten zur Folge. Das Gleiche gilt natürlich auch, wenn ein Molekül der Schicht II bei seiner Schwingung keinen Zusammenstoß mit einem der Moleküle der Schicht I erfährt. Diese Vorgänge brauchen daher im folgenden nicht berücksichtigt zu werden. Findet dagegen, bevor ein Molekül der Schicht I in seine Ausgangslage zurückkehrt, ein Zusammenstoß in Schicht II statt, so ändert sich der Impuls in Schicht I. Das Molekül nimmt nämlich aus ihr den Impuls $m\,u_I$ mit und bringt dafür den der Schicht II entsprechenden Impuls $m\,u_{II}$ wieder mit zurück. Eine Impulsänderung von gleicher Größe findet in Schicht I auch dann statt, wenn ein Molekül der Schicht II vor Rückkehr in diese Schicht mit einem der Moleküle der Schicht I zusammenstößt. Das Molekül bringt hier den Impuls mu_{II} mit und trägt den Impuls $m\,u_I$ wieder mit sich fort. In beiden Fällen beträgt also die Impulsänderung in Schicht I:

$$-mu_I + mu_{II} = -mu\,(y_I) + m\,[ucy_I) + \left(\frac{du}{dy}\right)_I \lambda_2] = m\left(\frac{du}{dy}\right)_I \lambda_2. \qquad [61]$$

Die weitere Aufgabe besteht nun darin, die Zahl der pro Sekunde und Flächeneinheit stattfindenden Impulsaustauschvorgänge festzustellen; denn durch Multiplikation dieser Zahl mit der Impulsänderung des einzelnen Elementarvorganges erhält man die gesamte pro Zeit- und Flächeneinheit in Schicht I auftretende Impulsänderung, die nach dem Newtonschen Grundgesetz gleich der auf die Flächeneinheit bezogenen Kraft, also gleich der Schubspannung ist, deren Ermittlung ja das Ziel der vorliegenden Betrachtungen ist.

Jede der beiden Schichten enthält pro Flächeneinheit $\frac{1}{\lambda_1 \lambda_3}$ Moleküle. Dabei sind λ_1 und λ_3 wie früher die Abstände benachbarter Moleküle in x- und z-Richtung. Diese Moleküle führen um ihre Quasiruhelagen Wärmeschwingungen in allen möglichen Richtungen aus. Nur wenn die Schwingungen in einem bestimmten Richtungsbereich liegen, gelangen die Moleküle

in die Nachbarschicht. Das ist daher nur bei einem Bruchteil $\frac{\zeta}{\lambda_1 \lambda_3}$ der Fall. (In einer groben Annäherung kann man sagen, daß $^1/_3$ der Moleküle in y-Richtung schwingen, daß also $\zeta = {}^1/_3$ zu setzen ist.) Bei einer Schwingungsfrequenz ν gerät nun jedes der $\frac{\zeta}{\lambda_1 \lambda_3}$ Moleküle ν mal pro Sekunde in die Nachbarschicht. $\frac{\zeta \cdot \nu}{\lambda_1 \lambda_3}$ mal pro Sekunde ist also die Chance eines Impulsaustausches in der Nachbarschicht gegeben. Da jedoch ein solcher nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit φ eintritt, so ist schließlich die Zahl der impulsändernden Elementarvorgänge, die durch die Moleküle der einen Schicht pro Zeit- und Flächeneinheit zustandekommen, gleich $\frac{\zeta \nu}{\lambda_1 \lambda_3} \varphi$. Da nun aber für die Impulsänderung in Schicht I sowohl die Moleküle der Schicht I als auch die der Schicht II verantwortlich sind, so ist der letztgenannte Ausdruck noch zu verdoppeln, um die Gesamtzahl der Elementarvorgänge zu bekommen, die einen Beitrag zur sekundlichen auf die Flächeneinheit bezogenen Impulsänderung in Schicht I liefern. Durch Multiplikation dieser Anzahl mit der Impulsänderung pro Einzelvorgang [61] erhält man schließlich die Schubspannung:

$$\tau_{yx} = 2\, \zeta\, m \nu \frac{\lambda_2}{\lambda_1 \lambda_3} \varphi \frac{du}{dy}. \qquad [62]$$

Für die Viskosität folgt daraus:

$$\eta_{Qu.K.} = \frac{\tau_{yx}}{du/dy} = \frac{2\, \zeta\, m \nu \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_3} \varphi. \qquad [63]$$

Das Hauptproblem liegt nun in der Bestimmung der Wahrscheinlichkeit φ, also der Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül, wenn es einmal in die Nachbarschicht gelangt ist, auch seinen Impuls an den eines dort befindlichen Moleküls angleicht. Da der zu übertragende Impuls in der Regel nicht die Richtung der Zentrale der Moleküle beim Zusammenstoß besitzt, müssen sich beide Moleküle vorübergehend wie eine Einheit verhalten, damit eine Übertragung eines Impulses in x-Richtung erfolgen kann. Hierzu sind sehr große Anziehungskräfte zwischen den Molekülen erforderlich. Solche liegen jedoch nur dann vor, wenn die Moleküle sich so weit als möglich genähert haben, also zusammengestoßen sind, und wenn sie beim Zusammenstoß obendrein auch noch eine bestimmte gegenseitige Orientierung besitzen. Nach Boltzmann ist es nämlich zu einer dauernden oder auch nur vorübergehenden Vereinigung zweier Moleküle notwendig, daß sich gewisse Bezirke an den Oberflächen beider Moleküle überlappen. Boltzmann nahm also an, daß die Kraftfelder der Moleküle durchaus nicht kugelsymmetrisch sind. Daß diese Annahme sogar bei den hochsymmetrischen Molekülen der Edelgase zutrifft, zeigen Lichtstreuungsexperimente. Wäre eine Kugelsymmetrie vorhanden, so müßte das induzierte elektrische Moment immer parallel zur Richtung der induzierenden Feldstärke des einfallenden Lichtes sein. Das ist aber, wie die Versuche ergaben, im allgemeinen nicht der Fall. Nur wenn das Licht eine von drei ausgezeichneten Polarisationsrichtungen besitzt, entsteht ein Moment parallel zu dieser. Dabei ist die Größe des induzierten Momentes jedoch noch davon abhängig, in welcher der ausgezeichneten Richtungen das Licht schwingt. Diese Versuche zeigen also eindeutig, daß die Kraftverhältnisse in den Molekülen nicht kugelsymmetrisch sind, daß es also Richtungen gibt, in denen besonders große Kraftwirkungen auftreten. Die Größe der Anziehungskraft zwischen zwei Molekülen beim Zusammenstoß ist daher von ihrer gegenseitigen Orientierung abhängig. Die Moleküle sind nun nicht völlig frei, sondern sie befinden sich im Kraftfeld der sie umgebenden Moleküle und insbesondere ihres Stoßpartners. Dieses Kraftfeld ist aber bestrebt, die Moleküle in eine solche Orientierung zueinander zu bringen, daß zwischen den Molekülen jeweils die größtmöglichen Bindungskräfte wirksam sind; denn dann ist der Zustand geringst möglicher potentieller Energie erreicht. Dieser Orientierungstendenz des Kristallfeldes wirkt aber nun die Wärmebewegung entgegen, so daß nur bei einem Bruchteil aller Zusammenstöße die gegenseitige Orientierung der beteiligten Moleküle für einen Impulsaustausch günstig ist. Damit es zu einer Impulsangleichung kommen kann, muß offenbar die Bindung des in die Nachbarschicht geratenen Moleküls an seinen Stoßpartner größer sein als seine Bindung an die Schicht, aus der es stammt. Die Bindungsenergie zwischen den Stoßpartnern muß daher proportional zur Bindung des stoßenden Moleküls an seine Ausgangsschicht sein. Diese ist aber wiederum proportional zur Stärke des Quasikristallfeldes, als deren Maß man die potentielle Energie E verwenden kann, die ein Molekül im

Mittel in seiner Ruhelage besitzt. Da sich jedoch das stoßende Molekül nicht mehr in seiner Ruhelage befindet, ist es beim Stoß nur noch mit einem Bruchteil der Energie $-E$ an seine Ursprungsschicht gebunden. Damit eine Impulsübertragung vonstatten gehen kann, braucht daher auch nur ein gewisser Bruchteil $-E_1 = -\gamma E$ von $-E$ als Bindungsenergie zwischen den Stoßpartnern vorhanden zu sein. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem Zusammenstoß auch eine Impulsangleichung stattfindet, ist demnach also gleich der Wahrscheinlichkeit, bei der Temperatur T ein Molekülpaar mit der potentiellen Energie $-E_1$ anzutreffen. φ ist daher nach dem Boltzmannschen Energieverteilungsgesetz proportional zu $e^{E_1/kT}$

$$\varphi = \varphi_\infty e^{\frac{E_1}{kT}} = \varphi_\infty e^{\frac{\gamma E}{kT}}. \qquad [64]$$

Es könnte inkonsequent erscheinen, zuerst die Verwendung des Boltzmannschen Gesetzes für nicht zulässig zu erklären und es hinterher doch anzuwenden. Die Anwendung bezieht sich jedoch dabei auf zwei völlig anders geartete Vorgänge. Die Gültigkeit der Boltzmannschen Statistik setzt voraus, daß die einzelnen aufeinanderfolgenden Elementarakte voneinander völlig unabhängig sind. Beim Sprung der Moleküle über Potentialschwellen kommt im Eyringschen Fall $E_o >> kT$ die Unabhängigkeit des Sprunges eines Moleküls von dem vorangegangenen Sprung dadurch zustande, daß in der verhältnismäßig langen Zwischenzeit die beim vorangegangenen Sprung innegehabte Energie durch Austauschvorgänge mit anderen Molekülen an die Umgebung abgegeben wird, so daß sich jeweils der Gleichgewichtszustand einstellt. Im Falle $E_o \ll kT$ ist dafür nicht genügend Zeit vorhanden. Wenn ein Molekül so viel Energie besitzt, um einmal springen zu können, ist es auch befähigt, weitere Sprünge durchzuführen. Die Sprünge hängen also voneinander ab. Die Anwendung der Boltzmann-Statistik ist daher in diesem Falle unzulässig. Anders ist es jedoch bei den zuletzt besprochenen Impulsübertragungsvorgängen. Die Orientierung der Moleküle beim Zusammenstoß und damit ihre Bindungsenergie wird nicht davon beeinflußt, wie die Bindung eines der Stoßpartner bei einem vorher erfolgten Zusammenstoß war, da dieser sich mit einem anderen Partner vollzogen hat, dessen Orientierung in keiner Weise mit der des augenblicklichen Stoßpartners zusammenhängt. Die einzelnen aufeinanderfolgenden Elementarvorgänge sind daher unabhängig voneinander, und es ist demnach möglich, das Boltzmannsche Gesetz auf diese Vorgänge anzuwenden.

Setzt man den Ausdruck für φ [64] in Gleichung [63] ein, so ergibt sich, wenn man noch die temperaturabhängigen Größen 2, ζ, $\dot{m}$ und φ_∞ zu einer Konstanten c_1 zusammenfaßt:

$$\eta_{Qu.K.} = \frac{2\zeta}{\lambda_1 \lambda_3} m \nu \lambda_2 \varphi_\infty e^{\frac{\gamma E}{kT}} = c_1 \frac{\nu \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_3} e^{\frac{\gamma E}{kT}}. \qquad [65]$$

Da diese Formel wieder aus der Betrachtung nur eines Quasikristalles hervorgegangen ist, die Flüssigkeit aber aus einer großen Anzahl solcher Quasikristalle mit allen möglichen Orientierungen besteht, muß man, um die tatsächliche Viskosität der Flüssigkeit in erster Näherung zu erhalten, wie schon oben ausführlich auseinandergesetzt wurde, alle in der Formel auftretenden Größen durch ihre über alle Raumrichtungen gemittelten Werte ersetzen. Die Größe $-E$ als mittlere potentielle Energie eines Moleküls bleibt dabei allerdings ungeändert. Man erhält auf diese Weise:

$$\eta = c_1 \frac{\nu}{\lambda} e^{\frac{\gamma E}{kT}}. \qquad [66]$$

Um mit dieser Formel etwas anfangen zu können, muß man noch die mikroskopischen Größen ν, λ und E durch makroskopisch meßbare Größen ersetzen.

Da ein Molekül im Mittel einen Raum von der Größe λ^3 einnimmt, so beträgt das Molvolumen V, also der Raum, den L Moleküle (L = Loschmidtsche Zahl) innehaben:

$$V = L \lambda^3 \qquad [67]$$

Hierbei bleibt allerdings die Tatsache unberücksichtigt, daß ein kleiner Teil der Gitterplätze unbesetzt ist. Für λ findet man hieraus:

$$\lambda = \left(\frac{V}{L}\right)^{1/3}. \qquad [68]$$

Die Frequenz der Molekülschwingungen läßt sich durch das Molvolumen und die adiabatische Kompressibilität $\varkappa$ ausdrücken. Die Ableitung ist bei Eucken (6) zu finden. Es ergibt sich:

$$\bar{\nu} = c_2 \frac{V^{1/6}}{\varkappa^{1/2}}. \qquad [69]$$

Dabei ist c_2 eine temperaturunabhängige Größe, in der neben Zahlenfaktoren noch

das Molekulargewicht der Substanz auftritt. Schließlich soll auch noch die mittlere potentielle Energie eines Moleküls $-E$ durch makroskopisch meßbare Größen ersetzt werden. Nach einer Formel, die sich leicht aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik herleiten läßt, folgt für die Änderung der inneren Energie eines Mols mit dem Molvolumen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \bar{V}}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{p}{T}\right)}{\partial T}\right)_V, \qquad [70]$$

U = innere Energie eines Mols p = Druck

Bei Verwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad \text{oder} \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2 T} \qquad [71]$$

erhält man daher:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \bar{V}}\right)_T = \frac{a}{\bar{V}^2}. \qquad [72]$$

Integriert man diese Gleichung über V, so ergibt sich:

$$U = X(T) - \frac{a}{\bar{V}}. \qquad [73]$$

Während der erste Anteil von U, der von der Temperatur explizit abhängt, die Energie darstellt, die in der Wärmebewegung der Moleküle steckt, gibt das zweite Glied die gesamte potentielle Energie eines Mols wieder. Diese letztere ist aber andererseits gleich $-\frac{L}{2} E$, wobei $-E$ die potentielle Energie ist, die ein Molekül im Mittel besitzt. Hierbei muß der Faktor 1/2 auftreten, da sonst jede Bindung doppelt gezählt werden würde. Durch Gleichsetzung von $\frac{L}{2} E$ und $\frac{a}{\bar{V}}$ folgt nun:

$$E = \frac{2a}{L\bar{V}}. \qquad [74]$$

Obwohl die van der Waalssche Gleichung bei Flüssigkeiten kaum gelten dürfte — sie ist ja sogar bei kondensierten Gasen nur ungefähr richtig —, schließt Andrade aus den vorstehenden Überlegungen, daß E dem Molvolumen umgekehrt proportional ist. Er nimmt daher

$$E = \frac{c_3}{\bar{V}} \qquad [75]$$

an, wobei c_3 eine temperaturunabhängige Größe darstellt.

Setzt man nun die Werte für λ [68], ε [69] und E [75] in die Gleichung [66] ein, so erhält man schließlich die Andradesche Formel:

$$\eta = c_1 c_2 \frac{\bar{V}^{1/6}}{\varkappa^{1/2}} \frac{L^{1/3}}{\bar{V}^{1/3}} e^{\frac{\gamma c_3}{k\bar{V}T}} = \frac{c_4}{\varkappa^{1/2}\bar{V}^{1/6}} e^{\frac{c_5}{\bar{V}T}}. \qquad [76]$$

Ein Vergleich dieser Formel mit Meßergebnissen zeigte, daß sie die Temperaturabhängigkeit der Viskosität recht gut darzustellen vermag. Eine bessere Übereinstimmung zwischen den errechneten und den gemessenen Viskositätswerten fand jedoch Andrade, wenn er die Temperaturabhängigkeit von $\bar{v}$ nicht berücksichtigte, v also als konstant annahm, und für die Berechnung der Viskosität daher die Beziehung

$$\eta = \frac{c_6}{\bar{V}^{1/3}} e^{\frac{c_5}{\bar{V}T}}. \qquad [77]$$

die aus Gleichung [66] unter Benutzung der Gleichungen [68] und [75] folgt, verwandte. Er schloß daraus, daß in der Theorie irgendein Effekt nicht berücksichtigt wurde, der der Änderung der Frequenz entgegenwirkt.

Hierzu ist zu sagen, daß es bei der Unvollkommenheit sämtlicher Überlegungen, die zu der Andradeschen Formel führen, schon erstaunlich ist, daß sie die Temperaturabhängigkeit der Viskosität überhaupt so gut wiederzugeben vermag. Der Haupteinwand, den man gegen die oben dargestellte Theorie erheben muß, ist wohl der, daß eine vollständige Momentenangleichung bei einem Molekülzusammenstoß in Wirklichkeit überhaupt nicht zustande kommen kann; denn dazu müßten die Moleküle für eine gewisse Zeit starr miteinander verbunden sein, es müßten also unendlich hohe Bindungskräfte zwischen ihnen bestehen. Es wird daher bei einem Zusammenstoß immer nur eine teilweise Momentangleichung stattfinden, deren Grad sowohl von den Bindungskräften zwischen den Stoßpartnern als auch von den Kräften abhängt, die die umgebenden Moleküle auf sie ausüben. Ferner wird eine Momentänderung an beiden Molekülen auch dann eintreten, wenn die Bindungsenergie zwischen ihnen kleiner als E_1 ist. Für das Zustandekommen von Momentänderungen ist es nämlich nur notwendig, daß überhaupt Kräfte zwischen den Molekülen bestehen. Allein die Größe der Momentänderungen hängt von der Bindungsenergie ab. Zu einer Klärung kann hier nur ein eingehendes Studium der Kraft- und Impulsverhältnisse verhelfen.

Es ist jedoch bei der Kompliziertheit der Vorgänge fraglich, ob es überhaupt möglich ist, auf diesem Wege weiterzukommen. Auch würde der Aufwand wahrscheinlich nicht allzu sehr lohnen. Denn man bekäme bestenfalls eine Formel, die in einem nicht allzu großen Temperaturbereich oberhalb des Schmelzpunktes gültig ist. Sowohl der Eyringschen wie auch der Andradeschen Theorie liegt nämlich die Voraussetzung zugrunde, daß sich die Flüssigkeit aus quasikristallinen Bereichen aufbaut. Wie Röntgenuntersuchungen zeigten, ist dies jedoch nur in einem gewissen Bereich oberhalb des Schmelzpunktes der Fall.

Die Formel [77] kann noch weiter vereinfacht werden, wenn man noch die Temperaturabhängigkeit des Molvolumens in dem Faktor vor dem Exponentialausdruck vernachlässigt. Das ist durchaus in guter Näherung möglich. Die Temperaturabhängigkeit von V kann nämlich in einem nicht allzu großen Temperaturbereich durch den Ausdruck

$$V \approx V_{T_s}[1 + \beta (T - T_s)] \approx V_{T_s} e^{\beta (T - T_s)} \qquad [78]$$

gut dargestellt werden. Die Ersetzung der eckigen Klammer durch eine Exponentialfunktion ist als Näherung deswegen berechtigt, weil $\beta (T - T_s)$ einen Wert der Größenordnung 0,1 besitzt und daher das Quadrat dieses Ausdrucks und sämtliche höheren Potenzen klein gegen Eins sind. Setzt man diesen Ausdruck für V in die Gleichung [77] ein, so ergibt sich:

$$\eta = \frac{c_6}{V_{T_s}^{1/3}} e^{\frac{c_5}{VT} - \frac{\beta}{3}(T - T_s)}. \qquad [79]$$

Da nun $E \gg k\,T$ ist, besitzt auch $E_1/k\,T$, also $c_5/V\,T$ einen Wert der größer als Eins ist. Man kann deshalb $\frac{\beta}{3}(T - T_s)$ als eine Zahl von der Größenordnung 0,1 vernachlässigen. Dann ergibt sich:

$$\eta = A\, e^{\frac{c_5}{VT}}. \qquad [80]$$

In dieser Formel steckt die aus der van der Waalsschen Gleichung von Andrade abgeleitete Annahme, daß E umgekehrt proportional zu V ist. Das ist zwar bei kondensierten Gasen der Fall und trifft auch sonst in Ausnahmefällen zu. Besser, weil allgemeiner, ist es aber, statt dessen E umgekehrt proportional zu einer Potenz von V zu setzen:

$$E = \frac{c_3}{V^l}. \qquad [81]$$

Dabei hängt die Größe des Exponenten l von der Art der Bindungskräfte zwischen den Molekülen ab. Ist das Kraftfeld eines Moleküls durch das Potential $\psi_M\,(r) = \frac{C_1}{r^m} - \frac{C_2}{r^n}$ gegeben, so ist, wie man bei Eucken (6) nachlesen kann, l durch $n/3$ gegeben. Im Fall einer Ionenbindung ist nun $n = 1$ und damit $l = 1/3$, im Fall einer van der Waalsschen Bindung $n = 6$ und damit $l = 2$. Diese für Kristalle abgeleiteten Beziehungen gelten natürlich in ähnlicher Weise auch für die Quasikristalle einer Flüssigkeit. In etwas allgemeinerer Form ergibt sich daher statt Gleichung [80]

$$\eta = A\, e^{\frac{c_5}{V^l T}}. \qquad [82]$$

Genau dieselbe Form bekommt auch die nach der Eyringschen Theorie abgeleitete Formel [57], wenn man in ihr für E_o, das ja proportional zur Stärke des Kristallfeldes, also zu E, ist, eine entsprechende Abhängigkeit vom Molvolumen annimmt.

Obwohl die Eyringsche und die Andradesche Theorie nur zwei entgegengesetzte Grenzfälle erfassen, dürfte, da sich in beiden Fällen für die Viskosität die gleiche Form der Temperaturabhängigkeit ergibt, die Formel [82] auch für den Zwischenbereich gelten, in dem sowohl der Mechanismus, der der Eyringschen Theorie zugrunde liegt, als auch der, der in den Andradeschen Überlegungen verwandt wird, für die Entstehung der Schubspannung und damit der Viskosität verantwortlich sind.

Die Theorie von Born und Green

Wie schon des öfteren erwähnt wurde, setzen die beiden bisher erörterten Theorien einen quasikristallinen Aufbau der Flüssigkeit voraus. Das ist auch in der Umgebung des Schmelzpunktes der Fall, trifft aber um so weniger zu, zu je höheren Temperaturen man übergeht. Mit dem Ansteigen der thermischen Energie der Moleküle wird nämlich die Gitterstruktur immer weiter aufgelockert, und immer mehr Moleküle entfernen sich aus ihren Potentialmulden, bis schließlich das ganze Gitter zerfallen ist. Der Gültigkeitsbereich der obigen Theorien ist daher sehr beschränkt. Um hier weiterzukommen, muß man die Voraussetzung des quasikristallinen Aufbaus der Flüssigkeit fallen lassen und die statistische Betrachtungsweise auch auf die Anordnung der Moleküle ausdehnen.

Eine solche konsequent statistische Theorie wurde in jüngster Zeit von Born und Green (7) und (8) entwickelt. Mit ihrer Hilfe können sowohl die Gleichungen, die die Mechanik der Kontinua beherrschen, als auch sämtliche Gesetze der Thermodynamik als Folgerungen des Verhaltens der einzelnen Moleküle hergeleitet werden. Ferner ist es mit ihr prinzipiell möglich, die Viskosität und alle anderen für das Verhalten einer Flüssigkeit maßgeblichen phänomenologischen Größen direkt aus dem Potentialgesetz, das dem Kraftfeld eines einzelnen Moleküls entspricht, zu berechnen. Die Lösung dieser Aufgabe konnte allerdings auf Grund von rein mathematischen Schwierigkeiten bis heute noch nicht vollständig durchgeführt werden. Es besteht aber die berechtigte Hoffnung, daß man sich in Zukunft diesem Ziel immer weiter wird nähern können. Auch der Born- und Greenschen Theorie liegen natürlich gewisse Voraussetzungen und damit Einschränkungen zugrunde. Es werden in ihr die Rotationen und Schwingungen der Moleküle völlig außer acht gelassen und die Kraftfelder der Moleküle als kugelsymmetrisch angenommen. Die nicht berücksichtigten Freiheitsgrade werden allerdings in den meisten Fällen nur Effekte zweiter Ordnung hervorrufen. Auch die letzte Voraussetzung dürfte meist kaum eine Einschränkung mit sich bringen, da infolge der Rotation der Moleküle deren Kraftfelder im Mittel kugelsymmetrisch sein werden. Da die Theorie sehr umfangreich ist, seien hier nur einige Gesichtspunkte angedeutet.

Die Anordnung der Moleküle wird durch sogenannte Verteilungsfunktionen f_q und n_q erfaßt. f_q ist dadurch definiert, daß

$$f_q(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots, \mathfrak{r}_q; \mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \ldots, \mathfrak{v}_q; t)\, d\mathfrak{r}_1 \cdot d\mathfrak{r}_2 \ldots d\mathfrak{r}_q \cdot d\mathfrak{v}_1 \cdot d\mathfrak{v}_2 \ldots d\mathfrak{v}_q \qquad [83]$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, zur Zeit t ein Molekül im Raum zwischen $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_1 + d\,\mathfrak{r}_1$ mit einer Geschwindigkeit zwischen $\mathfrak{v}_1$ und $\mathfrak{v}_1 + d\,\mathfrak{v}_1$, ein zweites Molekül an einer Stelle zwischen $\mathfrak{r}_2$ und $\mathfrak{r}_2 + d\,\mathfrak{r}_2$ mit einer Geschwindigkeit zwischen $\mathfrak{v}_2$ und $\mathfrak{v}_2 + d\,\mathfrak{v}_2$ und so weiter anzutreffen. Die Integration dieses Ausdrucks über alle möglichen Geschwindigkeitswerte liefert einen weiteren Ausdruck

$$n_q(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots, \mathfrak{r}_q; t)\, d\mathfrak{r}_1 \cdot d\mathfrak{r}_2 \ldots d\mathfrak{r}_q, \qquad [84]$$

durch den n_q definiert ist. Dieser ist gleich der Wahrscheinlichkeit, ein Molekül an einer Stelle zwischen $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_1 + d\,\mathfrak{r}_1$, ein zweites an einer Stelle zwischen $\mathfrak{r}_2$ und $\mathfrak{r}_2 + d\,\mathfrak{r}_2$ usw. anzutreffen, wobei die Geschwindigkeiten der q Moleküle beliebig sind. Für die Errechnung der Viskosität spielen in erster Linie die Verteilungsfunktionen f_2 und n_2 eine Rolle, die die Anordnungen der Moleküle um ein herausgegriffenes, ins Auge gefaßtes Molekül charakterisieren. Diese Verteilungsfunktionen sind, solange die Flüssigkeit ruht oder sich als Ganzes bewegt, kugelsymmetrisch. Ist jedoch die makroskopische Geschwindigkeit, also der mit der Verteilungsfunktion f_1 gebildete Mittelwert der molekularen Geschwindigkeiten von Ort zu Ort verschieden, so werden die Verteilungsfunktionen f_2 und n_2 auf Grund der Kräfte, die die Moleküle aus den verschieden bewegten Schichten aufeinander ausüben, verformt. Das heißt, sie bleiben nicht mehr kugelsymmetrisch, sondern nehmen eine Form an, die vom Deformationsgeschwindigkeitstensor abhängt. Ein genaueres Studium dieser Verformung führt dann zu einer Berechnung der Viskosität. Die eigentliche Schwierigkeit liegt dabei in der Bestimmung der Verteilungsfunktionen. Es lassen sich zwar alle dazu benötigten Differential- und Integralgleichungen aufstellen, doch stößt ihre Lösung auf große rein mathematische Schwierigkeiten, so daß bis heute nur eine grobe mehr qualitative Abschätzung der Viskosität erzielt werden konnte. Auch diese Theorie führt auf dieselbe Form der Temperaturabhängigkeit, wie sie in Formel [82] zum Ausdruck kommt. Diese Viskositätsformel gilt daher angenähert auch noch außerhalb des Temperaturbereiches, in dem eine quasikristalline Anordnung der Moleküle als brauchbare Modellvorstellung angenommen werden kann.

Die Vogelsche Viskositätsformel

Um eine Viskositätsformel zu bekommen, die neben gewissen Konstanten nur noch die Temperatur als einzige Veränderliche enthält, muß man in Gleichung [82] noch V^l durch einen Ausdruck ersetzen, in dem die Temperatur neben temperaturunabhängigen Größen explizit auftritt. Nach Gleichung [78] gilt angenähert:

$$V^l \approx V^l{}_{T_s}[1 + \beta\,(T - T_s)]^l \approx V^l{}_{T_s}[1 + \beta\, l\,(T - T_s)]. \qquad [85]$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung [82] ein, so ergibt sich:

$$= A\, e^{\frac{c_5}{V l_{T_s}\, T\,[1+\beta\, l\,(T-T_s)]}} = A\, e^{\frac{c_7}{T[1+\beta l(T-T_s)]}} \quad \text{mit } c_7 = \frac{c_5}{V l_{T_s}}. \qquad [86]$$

Im Rahmen der verwandten Näherung läßt sich der Exponent noch weiter vereinfachen, so daß in ihm nicht mehr T^2 und T, sondern nur noch T allein auftritt. Es ist nämlich:

$$\frac{1}{[1+\beta\, l\,(T-T_s)]} - \frac{1}{(1+\beta\, l\, T_s)\,T - \beta\, l\, T_s^2} = \beta\, l \left(\frac{T-T_s}{T_s}\right)^2 \left\{1 - 2\,(1+\beta\, l\, T_s)\,\frac{T-T_s}{T_s} + \ldots\right\}. \qquad [87]$$

Die Richtigkeit dieser Beziehung erkennt man sofort, wenn man den auf der linken Seite stehenden Ausdruck und das erste Glied auf der rechten Seite je in eine Taylorreihe entwickelt. Man erhält nämlich dabei:

$$\frac{1}{[1+\beta\, l\,(T-T_s)]} = \frac{1}{T_s}\left\{1 - [1+\beta\, l\, T_s]\frac{T-T_s}{T_s} + [1+\beta\, l\, T_s + (\beta\, l\, T_s)^2]\left(\frac{T-T_s}{T_s}\right)^2 - [1+\beta\, l\, T_s + (\beta\, l\, T_s)^2 + (\beta\, l\, T_s)^3]\left(\frac{T-T_s}{T_s}\right)^3 + \ldots.\right\} \qquad [88]$$

und

$$\frac{1}{(1+\beta l T_s)\,T - \beta l T_s^2} = \frac{1}{T_s}\left\{1 - [1+\beta\, l\, T_s]\frac{T-T_s}{T_s} + [1+2\,\beta\, l\, T_s + (\beta\, l\, T_s)^2]\left(\frac{T-T_s}{T_s}\right)^2 - [1+3\,\beta\, l\, T_s + 3\,(\beta\, l\, T_s)^2 + (\beta\, l\, T_s)^3]\left(\frac{T-T_s}{T_s}\right)^3 + \ldots\right\}. \qquad [89]$$

Im Rahmen der verwandten Näherung kann $\beta\, l\, T_s \left(\frac{T-T_s}{T_s}\right)^2$ gegen Eins und damit das zweite Glied auf der rechten Seite von Gleichung [87] gegen das erste Glied vernachlässigt werden, man kann also in dem in Gleichung [86] auftretenden Exponenten

$\frac{1}{[1+\beta l\,(T-T_s)]}$ durch $\frac{1}{(1+\beta l\, T_s)\,T - \beta l\, T_s^2}$ ersetzen:

$$= A\, e^{\frac{c_7}{1+\beta\, l\, T_s}\cdot\frac{1}{T - \beta\, l\, T_s^2/(1+\beta\, l\, T_s)}}. \qquad [90]$$

Faßt man noch die temperaturunabhängigen Größen zu Konstanten zusammen, so erhält man schließlich

$$\eta = A\, e^{\frac{B}{T-C}}. \qquad [91]$$

also genau die Vogelsche Formel.

Es wurde in dieser Arbeit gezeigt, daß die ursprünglich interpolatorisch gefundene Vogelsche Formel aus rein theoretischen Überlegungen hergeleitet werden kann. Sie ist daher allen anderen Viskositätsformeln überlegen, und es ist deshalb verständlich, wenn durch sie die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten befriedigend dargestellt werden kann. Daß sie tatsächlich die Messungen gut wiederzugeben vermag, wird am Beispiel der Schmieröle in einer Reihe weiterer Arbeiten gezeigt werden, die demnächst in der Zeitschrift „Erdöl und Kohle" zur Veröffentlichung gelangen.

Zusammenfassung

Zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten wurde im Laufe der Jahre eine große Anzahl von Formeln aufgestellt, die durch Interpolation oder ganz rohe qualitative Überlegungen gefunden wurden. Der Gültigkeitsbereich der einzelnen Formeln ist jedoch meist sehr beschränkt; sie gelten nur für bestimmte Klassen von Flüssigkeiten oder aber nur in kleinen Temperaturbereichen. Eine Ausnahme bildet die Vogelsche Formel [91]. Mit ihr lassen sich die Temperaturabhängigkeiten der Viskositäten der verschiedensten Flüssigkeiten in einem verhältnismäßig großen Temperaturgebiet befriedigend darstellen. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die Formel dem tatsächlichen Verhalten der Flüssigkeiten entspricht und sich daher auch theoretisch ableiten lassen müßte. Eine solche Ableitung wurde in der vorliegenden Arbeit versucht.

Schon die Gestalt der Vogelschen Formel läßt darauf schließen, daß bei ihrer Ableitung das Boltzmannsche Energieverteilungsgesetz eine Rolle spielen muß, also statistische Betrachtungen anzustellen sind. Solche statistischen Viskositätstheorien wurden 1934 von Andrade und 1936 von Eyring aufgestellt. Sie führen zu Viskositätsformeln, aus denen sich die Vogelsche Formel als Näherung ableiten läßt.

Beiden Theorien liegt das Bild einer aus quasikristallinen Strukturelementen aufgebauten Flüssigkeit zugrunde. Während nun bei Eyring der Fall betrachtet wird, daß die Erhebungen der Potentialsättel über die Potentialmulden in den Feldern dieser Quasikristalle groß gegenüber der mittleren thermischen Energie der Moleküle sind, behandelt Andrade den entgegengesetzten Grenzfall. Dementsprechend ergeben sich für die Entstehung der inneren Reibung auch zwei völlig verschiedene Mechanismen. Bei Eyring kommt das Fließen dadurch zustande, daß beim Wirken einer Schubkraft durch die Wärme- und Schubenergie aktivierte Molekülsprünge in benachbarte leere Potentialmulden

bevorzugt in Schubkraftrichtung stattfinden. In der Andradeschen Theorie entsteht eine Schubkraft dadurch, daß die Moleküle auf Grund ihrer Temperaturbewegung in benachbarte Schichten mit anderen Fließgeschwindigkeiten geraten und daß es dort zu einer Impulsübertragung kommt. Beide Theorien werden in der vorliegenden Arbeit dargestellt.

Um keine Kenntnisse über die statistische Theorie chemischer Reaktionen voraussetzen zu müssen, wird jedoch die Eyringsche Formel auf einem anderen Wege abgeleitet als in der Eyringschen Originalarbeit. Bei der Andradeschen Theorie wird versucht, die zum Teil auch zwischen den Zeilen der Originalarbeit versteckt liegenden, für das Verständnis wesentlichen Gedankengänge genauer herauszuarbeiten. Dadurch treten auch die Mängel klarer zutage, die dieser Theorie anhaften, deren sich im übrigen auch Andrade, wie aus einer Andeutung in einer späteren Arbeit (5) hervorgeht, voll und ganz bewußt ist.

Durch Abschätzung der Stärke der Temperaturabhängigkeiten der einzelnen in den Formeln auftretenden Größen und Vernachlässigung schwächerer Temperaturabhängigkeiten gegenüber stärkeren kann man aus der Eyringschen und der Andradeschen Formel Ausdrücke ableiten, die sich in der Form der Temperaturabhängigkeit nicht mehr voneinander unterscheiden. Zu einer Formel gleicher Gestalt gelangt man auch mit einer Theorie von Born und Green, in der die statistische Betrachtungsweise auch auf die Anordnung der Moleküle in der Flüssigkeit ausgedehnt wird. Berücksichtigt man schließlich noch, daß auch die in der aus den drei Theorien resultierenden Formel auftretende Energie temperaturabhängig ist, so erhält man schließlich in erster Näherung die Vogelsche Formel.

Schrifttum

1) Vogel, H., Phys. Z. **22**, 645—646 (1921).
2) Prandtl, L., Z. angew. Math. Mech. **8**, 85—106 (1928); Phys. Blätter **5**, 161—172 (1949).
3) Eyring, H., J. Chem. Phys. **4**, 283—291 (1936).
4) Andrade, E. N. Da C., Phil. Mag. (7) **17**, 497 bis 511, 698—732 (1934).
5) Andrade, E. N. Da C., Endeavour dtsch. Ausg. **13**, 117—127 (Berlin 1954).
6) Eucken, A., Lehrbuch der chemischen Physik. 2. Aufl. (Leipzig 1944).
7) Born, M. und H. S. Green, Proc. Roy. Soc. **A 188**, 10—18 (1946); **A 189**, 103—117 (1947); **A 190**, 455—474 (1947); **A 191** 168—181 (1947).
8) Green, H. S., The molecular theory of fluids (Amsterdam 1952).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.

Lichtstreuungsapparatur für kinetische Untersuchungen

Von E. Ühlein und J. Stauff

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juni 1955)

Für die Untersuchung kinetischer Vorgänge in makromolekularen Lösungen, ein Fall wie er insbesonders bei der Proteindenaturierung*) vorliegt, wurde eine geeignete Lichtstreuungsapparatur entwickelt, die hier beschrieben werden soll. Als wesentliche Bauprinzipien wurden die Meßbarkeit kleiner Lösungsvolumen (Semimikro-Maßstab), definierte Küvettenform und Temperierbarkeit in weitem Intervall angesehen. Die Erfahrungen mit einer früheren Apparatur zeigten, daß diese Forderungen bei Anwendung der allgemein üblichen Winkelmethode**) nur schwer erfüllbar sind. So wird bei der vorliegenden Anordnung die spektrale Abhängigkeit der Streuintensitäten***) ausgenützt, zumal die Anwendung eines Interferenz-Verlauffilters auch die Aufnahme kontinuierlicher Streuspektren gestattet.

I. Apparatur

Abb. 1 zeigt den Gesamtaufbau der Apparatur. Darin bildet III die eigentliche Streuanordnung, deren Einzelheiten die Abb. 2, 3 und 4 wiedergeben. Sie umfaßt folgende Konstruktionseinheiten:

1. Grundplatte
2. Streu-Kammer
3. Beleuchtungs-Einrichtung
4. Meßanordnung.

1. *Die Grundplatte* (Abb. 2—4)

Um möglichst kompakten, optisch einwandfreien und erschütterungssicheren Aufbau des Meßsystems zu gewährleisten, wurde eine „T"-förmige Grundplatte aus Gußeisen von 2 cm Stärke (1) verwendet. Man kann sich diese Platte aus einem Rechteck von 60 × 50 cm² so geschnitten denken, daß die Arme des „T" symmetrisch zum Fuße liegen, der die Dimensionen 14 × 25 cm² hat. Arme und Fuß werden jeweils von zwei 17 cm hohen und 2,5 cm starken Eisenstäben gestützt, die stets eine gemeinsame Grundschiene haben (3). Durch jede dieser drei Schienen ist zentral eine starke, kegelförmig auslaufende senkrechte Stütze (4) geführt, so daß die Apparatur in Dreipunkt-Aufstellung auf Unterlegscheiben (5) ruht. Ihre Justierung in der Ebene erfolgt durch zwei Verstellschrauben, die die Stützauflagen unter den beiden „T"-Armen bewegen, und wird mittels einer Wasserwaagen-Lamelle (6) auf der Oberfläche des „T"-Fußes kontrolliert. Zentral von den Enden aus wurden in beide „T"-Arme 23 cm lange und (auf halber Höhe) 8 cm breite Schwalbenschwänze (7) 1 cm tief gefräst, die als „optische Bank" dienen. Bei unserer gegenwärtigen Meß-Anordnung fand nur einer Verwendung. Senkrecht zu diesen Querfräsungen ist eine entspre-

*) Beschreibung und Diskussion solcher Untersuchungen erscheint demnächst in der Kolloid-Z.
**) Zusammenfassende Darstellungen in (1) und (2).
***) Beschreibung der Methodik in (3).

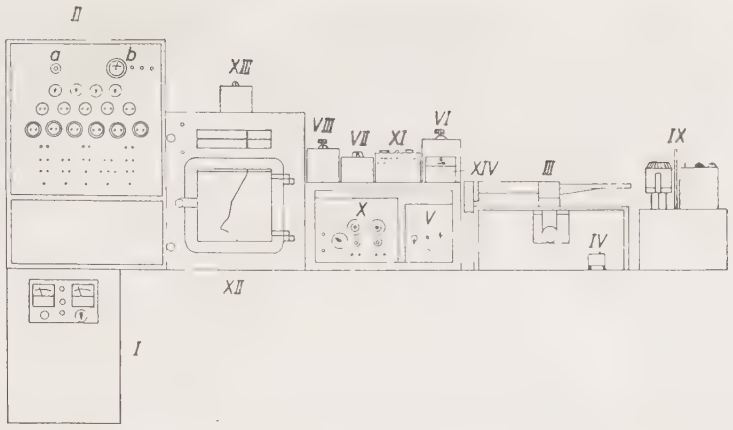


Abb. 1. Gesamtansicht der Lichtstreuungs-Anordnung. (Erläuterungen im Text)

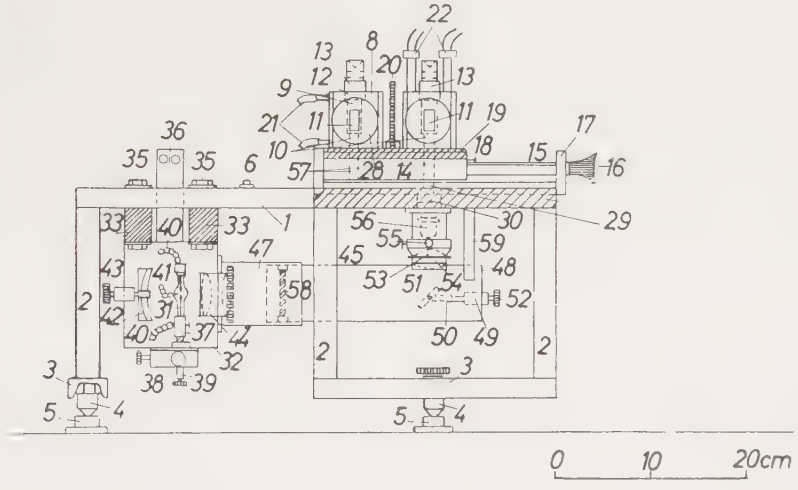


Abb. 2. Streukammer und Beleuchtungseinrichtung. (Erläuterungen im Text)

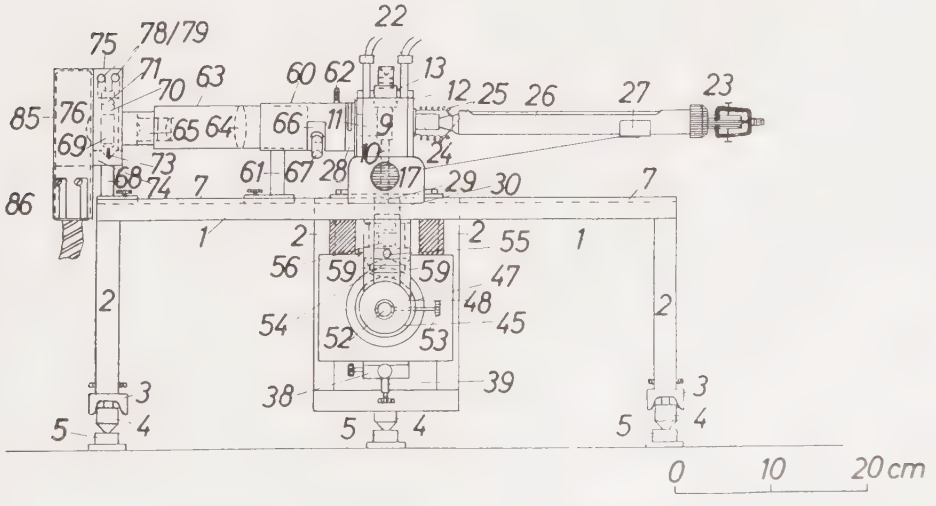


Abb. 3. Kombination der Streukammer mit Beleuchtungseinrichtung und Meßanordnung. (Erläuterungen im Text)

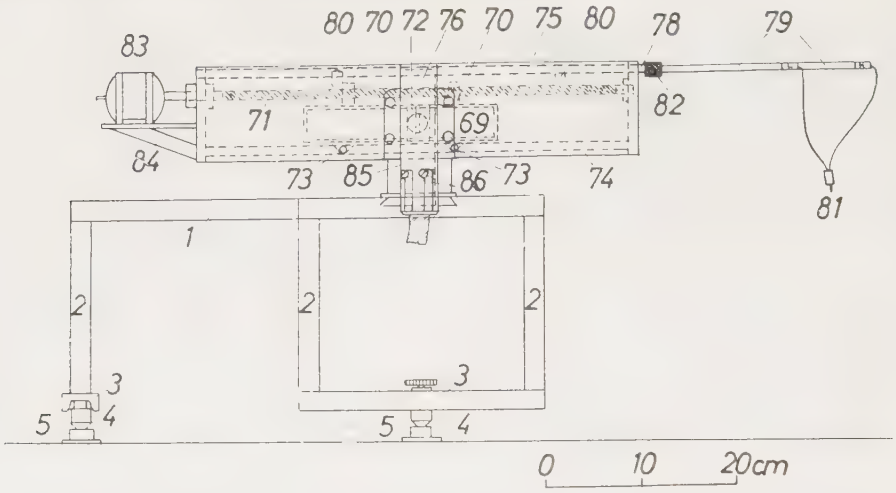


Abb. 4. Längsschnitt durch die Lichtfilteranordnung. (Erläuterungen im Text)

chende Führungsrinne 16 cm weit auf der Halbierungslinie der beiden „T"-Arme vom Plattenrand aus in Richtung zum „T"-Fuß vorgetrieben, die für die Einschiebung der Streu-Kammer vorgesehen ist. Der links dazu liegende Schwalbenschwanz nimmt die Meßanordnung auf. Die Lampen-Kombination ist auf der Plattenunterfläche, vom „T"-Fuß aus beginnend, aufgebaut.

2. *Die Streukammer* (Abb. 2 und 3)

Die Streu-Zelle ist das wichtigste Glied einer jeden Apparatur zur Messung der Lichtstreuung. Bedingt diese Unzulänglichkeiten, so können solche selbst durch umfangreichen Aufwand bei den übrigen Teilen der Anordnung nicht mehr ausgeglichen werden. Im Hinblick auf die beabsichtigten Untersuchungen wurde die obere Grenze des Streuvolumens auf 3 cm^3 festgelegt, weshalb die Konstruktion als Halbmikro-Anordnung zu betrachten ist. Bei der Ausnützung der Spektralabhängigkeit des Streulichtes genügt die Messung in der 90°-Richtung, wodurch die Küvettenschwierigkeiten der Winkelmethode wegfallen In der Apparatur können handelsübliche Glas- oder Quarzküvetten*) Verwendung finden.

Ein Kupferquader (8) (5,5 cm^2 × 6,0 cm) dient als Fassung für die Küvette in Meßstellung. Der Küvettenraum wurde entsprechend ausgefräst (9), so daß die Glasflächen guten thermischen Kontakt mit der Kupferwand besitzen und die Abstände von Boden und Öffnung zu den entsprechenden Flächen des Kupferblockes einander gleich sind. Die Küvette wird von oben eingeführt, bis ihre Bodenfläche in der Weise auf Kupfer aufsitzt, daß sie sich über einer Bohrung (10) befindet, die als Lichteintrittsschacht dient und deren Achse mit der Mittellinie der Küvette zusammenfällt. Vor einer Küvetten-Seitenwand liegt der Austrittsschacht (11) für das Streulicht (Fläche: 0,8 × 2,7 cm^2). An der Einführungsöffnung wurde 1 cm tief mit 2 cm Durchmesser ausgebohrt (12). Dies bezweckt, daß der Küvettenrand frei sitzt, die Küvette dadurch ohne Schwierigkeiten aus dem Block genommen werden kann und während der Messung ein Austreten der Meßflüssigkeit (durch Adhäsionskräfte bedingt) über die Küvettenöffnung verhindert wird. Eine leichte Blattfeder wird als Kontakt zur Kupferwand längs der Seitenfläche (rechts, vom Austrittsschacht aus gesehen) eingeschoben, was auch unverrückbaren Sitz der Küvette im Block garantiert und ihr Herausnehmen erleichtert. Zur Vermeidung von Reflexionen durch das die Lösung an ihrer Oberfläche wieder verlassende, nicht-gestreute Licht wird bei der Messung an der Bohrung (12) der Blockoberfläche ein oben geschlossenes Messingrohr eingeschoben, das noch etwa 3 cm über den Block hinausreicht und dessen Innenfläche der eines idealen „schwarzen Körpers" angenähert ist (13). Wie dieser „Lichtfänger" sind auch sämtliche Außen- und Innen-Flächen des Kupferblockes mit schwarzem Einbrenntauchmattlack*) überzogen.

Testversuche mit aufgebauter Apparatur rechtfertigten den Verzicht auf Messung der einfallenden Lichtintensität durch eine Vergleichs-Photozelle. Die Netzspannung der Lichtquelle wird durch einen Spannungsstabilisator (I in Abb. 1) konstant gehalten, wodurch bei der erforderlichen Meßgenauigkeit das zwischenzeitliche Einschieben eines geeigneten Streustandards (in der Regel wurde Benzol verwendet) in den Lichtweg als Kontrolle genügt. Deshalb werden zwei verschiedene Kupferblöcke als Küvettenhalter verwendet, die auf einer gemeinsamen Grundplatte ruhen. Letztere hat die Fläche 7 × 15 cm^2 und besteht aus einer Platte aus Isoliermaterial (19) und einer aus 2 cm starkem Automatenstahl (14). Durch sie laufen, einander parallel, zwei Längsbohrungen (1 cm Durchmesser), die als Durchführungen für 2 Stäbe aus Silberstahl (15) dienen, längs denen die beiden Kupferblöcke durch eine Zugstange mit Griff (16) in den Lichtweg gebracht werden können. Die Stäbe wiederum sitzen in einem entsprechenden Rahmen (17), der auch als Anschlag für die Grundplatte der Blöcke ausgebildet ist. Die Justierung des Anschlages erfolgt durch je zwei Schraubenpaare (18) auf beiden Stirnflächen der Stahlschicht. Der Fuß des Rahmens wurde als Schwalbenschwanz ausgebildet, so daß hierdurch die Streu-Kammer in die entsprechende Fräsung der Apparaturgrundplatte eingeschoben werden kann. Die wärmeisolierende Grundplatte (19) besteht aus einem bis 200° C beständigen Kunststoff***). Um die beiden Blöcke vor gegenseitiger thermischer Strahlung zu schützen, befindet sich zwischen ihnen ein doppelseitiger, 5 mm dicker Glasspiegel (20). Die eigentliche Wärmeab-

*) Fa. Hellma, Müllheim/Baden.

*) Ernst Diegel K. G., Alsfeld/Hessen.
**) Philips, Type 7776.
***) Luvican, lieferbar durch Schrupp & Co, Betzdorf/Siegen.

rahlung ist unerheblich. Kupfer wurde deshalb als aumaterial für die Blöcke ausgewählt, weil es ein guter ärmeleiter ist und sich so als Kontaktmaterial zwihen Temperiereinrichtung und Meßlösung eignet. Für e vorliegende Anordnung ist dies von besonderer Beeutung, weil sie hauptsächlich für Untersuchungen ber weite Temperaturbereiche vorgesehen ist. Desalb wurde für beide Blöcke Temperiermöglichkeit einrichtet. In einem Block wird diese durch Durchfluß, n zweiten durch direkte elektrische Beheizung erreicht. Der erstere (Block A) wird in der Regel zur Aufahme des Standards dienen und wurde so durch ein ystem von einander verbindenden und zu den Blockänden hin wieder verschlossenen Bohrungen verhen, die an einer Blockseite in zwei Verbindungsücke (21) für die Schlauchleitung zum Thermostaten X in Abb. 1) auslaufen. Im zweiten Block dagegen urden zwei, einander diagonal gegenüberliegende ohrungen von 1 cm Durchmesser von der oberen lache aus vorgetrieben, in die Heizstäbe (22) eingeeckt werden können. Da einer der beiden Heizer durch in Kontaktthermometer (23) mittels eines Relais II in Abb. 1) ein- und ausgeschaltet wird, ist gegenber dem Lichtaustrittsschacht eine zentrale Bohrung 24) zur Aufnahme der Quecksilberkugel des Thermoeters angebracht. Letzteres sitzt in einer Röhrenassung und läuft in einen Kern aus, der durch Federn uftdicht in die Bohrung am Block eingedrückt wird. ie Thermometerfassung liegt mit ihrem oberen Ende uf einer Stütze (27), die von der Stahlgrundplatte nter dem Block ausgeht. Von der oberen Fläche des upferblockes aus läuft (durch einen Schraubdeckel erschließbar) eine Verbindungsbohrung, die es ermögcht, dem Hg-Gefäß des Thermometers eine geeignete ontaktflüssigkeit zwecks besserer Wärmeübertragung um Kupfer zuzuführen. An der Seite der Lichtausrittsschächte sind 1 cm lange Messingröhren (28) mit ren Achsen senkrecht zur Blockwand befestigt, in die as Verbindungsstück des Tubus der Meßanordnung ingeschoben werden kann. Durch den Schwalbenchwanzfuß der Streukammer geht eine entsprechende ohrung (29), die beim Einschieben in die Apparaturrundplatte genau über deren Durchtrittsschacht (30) ür das Lampenlicht zu liegen kommt.

Die Beleuchtungs-Einrichtung (Abb. 2 und 3)

Eine Höchstdruck-Quecksilberdampflampe*) wurde ls Lichtquelle (31) ausgewählt. da dieser Typus von llen bekannten Lampen geeigneter Lichtintensität die eringste Ausdehnung der Leuchtfläche (0,09 mm²) beitzt und daher zur Herstellung möglichst parallelen ichtes geeignet erscheint. Ihre mittlere Leuchtdichte eträgt 100,000 Stilb. Die Lampenkombination wurde uf die Unterseite der Apparaturgrundplatte gesetzt, a das Licht vom Küvettenboden aus in die Meßlösung ingestrahlt werden soll.

Das eigentliche Lampengehäuse (32) (10 × 11 × 4 cm ³) ist, abgesehen von zwei kleinen Schlitzen auf er Rückseite (11 × 14 cm²) und der Kaminöffnung, allei ig geschlossen. Von einer Seitenwand aus, die als ür ausgebildet ist (in Abb. 2 geöffnet gedacht), kann as Auswechseln der Lampe vorgenommen werden. urch vier 3 cm starke Stäbe aus Novotex (33), an eren Grundfläche die Gehäusedecke angeschraubt ist 34), ist das Lampengehäuse wärmeisoliert mit der pparaturgrundplatte verbunden. Die Befestigung erolgte durch Schrauben, die, mit etwas Spielraum für ustierungsmöglichkeiten, durch Schlitze in der rundplatte geführt sind und durch Gegenmuttern (35) festgezogen werden. Auf der Gehäusedecke sitzt zentral ein Kamin (36) von 10 cm Höhe auf, der im Verein mit den bereits erwähnten Kühlschlitzen für Abzug der stark erhitzten Innenluft sorgt. Eine zusätzliche Kühlung der Lampe erwies sich als überflüssig. Da die Höhe des Kamins den Abstand zwischen Oberfläche des Lampengehäuses und Apparaturgrundplatte übertrifft, wurde an letzterer eine entsprechend breite Durchführungsbohrung angebracht.

Bei der früheren Apparatur konnte bereits festgestellt werden, daß die erreichbare Meßgenauigkeit in starkem Maße von der Präzision der Lampenjustierung (insbes. der Berücksichtigung ihres thermischen Verhaltens) abhängt. Deshalb wurde die Lampenhalterung so vorgenommen, daß sie jederzeit eine optimale Einstellung ermöglicht. So wurde die Lampe mit ihrer positiven Elektrodenzuführung in eine Hülse (37) in senkrechter Lage gesteckt, die auf einer Kreuztischanordnung (38) ruht. Diese wiederum ist so im Gehäuseboden gehaltert, daß ihre Niveauebene senkrecht dazu durch eine Schraube (39) verstellt werden kann. Dadurch kann in jeder Raumrichtung der Lampenbogen im notwendigen Umfang reguliert werden. Die beiden Stromzuführungen (40), wie auch diejenige für die Zündelektrode (41) befinden sich auf der Gehäusewand gegenüber der Tür. Durch Anwendung des „Köhlerschen Beleuchtungsprinzips" (4) wird möglichst weitgehende Ausnützung des zur Verfügung stehenden Lichtstromes erreicht. Das Licht des im Abstande der doppelten Brennweite von einem Hohlspiegel (42) (dieser ist durch eine Schraube (43) nach vorn und nach hinten längs der optischen Achse des Systems verschiebbar an der Gehäuserückwand befestigt) entfernt sitzenden Lampenbogens wird im Raumwinkel von 88,6° in 2,5 cm Abstand von einer Kondensorlinse (44) erfaßt, und aus dieser tritt das Strahlenbündel in einen Tubus (4 cm Durchmesser) aus (45). Die optische Achse des Systemes liegt dabei 9 cm unterhalb der Grundplatte. Der Kondensor ist zentral an der Gehäusevorderwand in einem Führungsrohr (46) gefaßt, längs dessen er um wenige mm verschoben werden kann. Ein Überfallrohr (47) stellt die Verbindung zwischen Lampengehäuse und optischem Tubus her, wobei es über letzteren zurückgeschoben werden kann und so den Kondensor mit Führung zur Justierung freigibt. Das entgegengesetzte Tubusende ist durch eine Platte verschlossen (48) und sitzt 27 cm von der zugewandten Kondensorseite entfernt. Durch die Verschlußplatte ist zentral die Halterung (49) für das cardanische Gehänge (50) eines oberflächenversilberten Mikroskopplanspiegels (51) geführt, der zur Umlenkung der Lichtstrahlen um 90° nach oben dient. Er kann durch eine Schraubvorrichtung (52) in der Längsrichtung, durch einen seitlichen Hebel (53) in der Neigung variiert werden. Seine Justierung muß derart sein, daß in 26,6 cm Abstand vom Lampen-Kondensor ein Bild des Lampenbogens auf einem Mikroskop-Kondensor entsteht, der, in einem Führungstubus (54) sitzend und durch ein Schraubgewinde verschiebbar, oberhalb des Umlenkspiegels angebracht ist. Die aus dem Kondensor austretenden Lichtstrahlen werden in dessen Brennpunkt gesammelt. Zur Ausschaltung von „falschem" Streulicht befindet sich dort (auf einem Mikroskopobjektträger aufgekittet) eine Lochblende von etwa 0,4 mm Öffnungsdurchmesser. Auch hier gibt eine Kreuztischanordnung (55) die Möglichkeit zur genauen Justierung des Blendenortes. Darüber ist das Mikroskopobjektiv *) genau in der optischen Systemachse in einer Bohrung der Apparaturgrundplatte gehaltert. Mittels eines hierfür gebauten Schlüssels kann der Ab-

*) HBO 170, Osram, Berlin.

*) Busch Co. 30 254.

stand zwischen Lochblende und Objektiv durch Drehung des letzteren in einem Schraubengewinde verändert werden. Ferner besteht die Möglichkeit, zwischen Blende und Objektiv Immersionsflüssigkeiten zu bringen. Aus dem Objektiv tritt Licht aus, dessen Divergenz bei Einstellung des Blendenrandes auf 2,5 m Entfernung nur ein Grad beträgt. Die Lichtstrahlen fallen durch die Bohrungen ((29) und (57)) der eingeschobenen Meßkammer in die Untersuchungslösung ein.

Zwischen beiden Kondensoren ist vor Umlenkung des Lichtes ein Wärmefilter*) (58) quer zum Lichtweg eingesetzt, um Erwärmung der Meßlösung durch die Lampe auszuschließen. Ein Polarisationsfilter**) kann zwischen Streukammer und Mikroskopobjektiv eingelegt werden. Im Schwalbenschwanzfuß der Streukammer befindet sich noch eine Irisblende, um den Durchmesser des einfallenden Lichtstrahles variieren zu können. Ihre Verstellung ist durch einen seitlichen Hebel möglich (nicht eingezeichnet).

Die Halterung des optischen Längstubus an der Apparaturgrundplatte erfolgt durch zwei Paare von 1 cm starken Eisenstäben (59).

4. *Die Meßanordnung* (Abb. 3 und 4)

Da wir anstelle der direkten Messung das Intensitätsverhältnis zwischen einfallendem und gestreutem Licht auf dem Umwege über den Absolutstreuwert eines Vergleichsstandards ermitteln, genügt es, eine bestimmte Wellenlänge nur aus dem Streulicht auszufiltern. Deshalb umfaßt die Meßanordnung folgende Einzelglieder:

a) Optik zur Fokussierung des Streulichtes,
b) Lichtfilteranordnung,
c) Indikator-Meßinstrument.

Die Linsen sitzen in einem Tubus aus zwei übereinandergeschobenen Messingrohren. Das äußere (60) bildet dabei die Führung des optischen Systemes und hat die Länge 9 cm. Es ist derart auf einem Fuß mit Schwalbenschwanzführung (61) gehaltert, daß die optische Achse 7,5 cm über der Oberfläche der Apparaturgrundplatte läuft und zentral durch den Lichtschacht des jeweiligen „Meßblockes" die Küvette trifft. Tubus und dieser Kupferblock können lichtdicht miteinander verbunden werden. Dies bewirkt vom Tubus her ein dort eingeschobenes kurzes Stück Messingrohr, das von außen durch einen Führungsgriff (62) in die dem Tubus entsprechende Fassung am Kupferblock bewegt wird.

Der eigentliche optische Tubus (Länge 16 cm bei 4 cm innerem Durchmesser) (63) ist an der entgegengesetzten Öffnung des Tubusaußenrohres eingeschoben und kann darin ebenfalls gleitend bewegt werden. Er enthält eine Sammellinse (Achromat mit 6 cm Brennweite) (64) und wird am herausstehenden Ende in definiertem Abstand von Achromat durch die Fassung eines Mikroskop-Okulares (65) abgeschlossen, in der letzteres gleitend justiert werden kann. Alle Innenteile, die mit dem Streulicht in Berührung kommen können, wurden mit schwarzem Mattlack gestrichen.

Am Führungstubus befindet sich eine seitliche Bohrung, über die ein Messingflansch (66) aufgeschraubt ist. Er dient als Halterung für einen Becher (67) mit Blaugel, um Beschlagen der Optik (64) während des Meßvorganges an heißen wäßrigen Lösungen zu verhindern. Ferner befindet sich am Tubus noch eine Einsteckvorrichtung für das zweite Polarisationfilter (nicht eingezeichnet).

Die Lichtfilteranordnung sitzt zusammen mit dem Gehäuse für das Indikator-Meßinstrument auf einem gesonderten Schwalbenschwanzfuß (68). Zur Monochromatisierung des Lampenlichtes wird ein Interferenzverlauffilter*) (69) verwendet. Dieses zeichnet sich durch kontinuierlichen Verlauf der Durchlässigkeitsstelle von ca. 3800 bis ca. 7000 Å aus. Seine Länge beträgt 200 mm, wobei einer Verschiebung des Filters um 1 mm eine solche der Wellenlänge um 16 Å (Halbwertsbreite 80—100 Å) entspricht. Die Halterung erfolgt durch einen Rahmen, der an zwei 2 cm hohen Stäben aus Vierkantmessing (70) hängt. Parallel zur Filterlänge sind diese durchbohrt (1 cm Durchmesser). In die Bohrungen wiederum ist ein Gewinde eingeschnitten mit einer derartigen Steigung, daß eine durch die Löcher geführte Spindel (71) pro Umdrehung das Filter 1 mm weit vor einem zur Streuküvette hin gerichteten Spalt (72) von 1 mm Breite bewegt. Zur Vermeidung einer Filterverschiebung aus der senkrechten zur optischen Achse bei Drehung der Spindel befinden sich auf der Unterseite des Rahmens zwei kleine Rollen (73). Bei Bewegung des Filters gleiten sie in einer Führungsschiene (74) von 45 cm Länge, die auf dem Schwalbenschwanzfuß parallel zur Lage der Streukammer aufgeschraubt ist. Um das Ganze ist eine Blechverkleidung vom Volumen $10 \times 2{,}5 \times 47$ cm³ luftdicht gelegt. Dort sind auf den beiden großen Flächen (einander gegenüberliegend) zwei Lichtschlitze angebracht, vor dem Lichtspalt für das einfallende weiße Streulicht, auf der entgegengesetzten Seite für das auf die Kathode des Photo-Multipliers (76) fallende monochromatisierte. Um den Eintrittsschlitz ist außen ein kleiner Führungstubus (77) aufgeschraubt, in den das Mikroskopokular (65) (und damit der gesamte Optiktubus) so eingeschoben wird, daß ein Bild des Lichtschachtes am Meßblock von der Breite des Filterspaltes auf dem Filter entstehen kann. An der dem „T"-Fuß der Apparaturgrundplatte abgewandten Schmalseite der Meßanordnung befinden sich lichtdichte Durchführungen für zwei Messingrohre (78) von 1 cm äußerem Durchmesser, die parallel zueinander innerhalb der Verkleidung über der Filterkombination laufen und, dieser zugewandt, ihrer Länge nach 2 mm breit geschlitzt sind. Sie wiederum bilden die Führungen für zwei engere Rohre (79), die hierin gleitend von außen her verschoben werden und von deren inneren Enden aus, isoliert an Bakelit-Plättchen sitzend, zwei Kontakte (80) ausgehen. Letztere sind so ausgebildet, daß sie den Anschlag für jeweils einen der Vierkantstäbe (70) bilden, durch die das Filter längs der Spindel bewegt wird. Die Stromzuführung für diese Kontakte erfolgt durch die Innenöffnung der Verschieberohre. Letztere können an der Außenseite der Blechverkleidung durch zwei Feststellschrauben (82) in ihrer Lage (entsprechend dem gewünschten Wellenlängenabstand) fixiert werden.

Durch die zweite Schmalseite der Blechverkleidung ist die Spindel geführt, die außen mit den Transportmotoren (83) gekoppelt wurde. Diese sitzen auf einer geeigneten, an der Verkleidung befestigten Plattform (84). Das Indikator-Meßinstrument, ein Sekundärelektronen-Vervielfacher (Photo-Multiplier)**) (76) befindet sich außerhalb der Verkleidung, und zwar unmittelbar vor der Austrittsstelle des monochromatisierten Streulichtes. Es wird von einem, oben geschlossenen und an der Filterverkleidung befestigten, Messingrohr (85) von 15 cm Länge und 5 cm innerem Durchmesser umgeben. Die Einführung des Photo-Multipliers erfolgt von unten her, seine Halterung besorgt ein Karabinerverschluß (86). Auch innerhalb des Filtergehäuses sind sämtliche Metallteile matt geschwärzt.

*) Schottsches Farbglas KG 1
**) Typ KS-MIK, E. Käsemann, Oberaudorf/Inn

*) „Veril" (Type As), Schott & Gen.
**) SEV J 680, Maurer, Neuffen, Wttg.

II. Elektrische Schaltelemente (Abb. 1 u. 5)

Sämtliche elektrischen Zuführungen gehen von einer hierfür angefertigten Schalttafel (II) aus, die auch Relais und Schallplattenmotor der Programm-Schaltung, ferner das Lampenkontrollinstrument enthält. Mit Ausnahme der Stromzuführung für den Thermostaten, der direkt an das Lichtnetz angeschlossen ist, werden sämtliche Schaltkreise mit stabilisierter Netzspannung gespeist. Hier ist eine der Zuführungen durch einen Automaten (IIa) abgesichert, der gleichzeitig als Hauptschalter für die Kreise der Meß- und Temperieranordnung dient.

Der Lampenkreis wurde entsprechend den Vorschriften der Herstellerfirma der Lichtquelle geschaltet. Dabei fanden von dieser zugelassene Betriebsgeräte für den Netzanschluß (V) und die Zündung (IV) der Lampe Verwendung. Als Kontrollinstrument ist in den Lampenkreis lediglich ein Amperemeter (II b) eingeschaltet. Die Einregulierung der Lampe auf den Betriebsstromwert wird durch einen Regel-Trafo (VI) erreicht, der mit 5 Ampere belastbar ist und über den das Netzgerät erst Spannungszufuhr erhält.

Der Sekundärelektronen-Vervielfacher ist an ein zugehöriges Betriebsgerät *) angeschlossen. Es liefert die erforderlichen Stufenspannungen, gestattet aber auch die Regulierung der Ansprechempfindlichkeit des Photo-Multipliers und die Kompensation seines thermischen Dunkelstromes.

Der an der Anode des Indikator-Meßinstrumentes auftreffende, etwa 10^7fach verstärkte Photostrom wird nach Bedarf über ein Lichtmarkengalvanometer**) (XI) abgelesen oder automatisch durch einen registrierenden mV-Kompensator***) aufgenommen (XII). Für letzteren Fall wurde eine Widerstandskombination aufgebaut (XIII), die aus einem konstanten Vorschaltwiderstand und sechs wahlweise über einen Stufenschalter dazu in Reihe geschalteten Widerständen verschiedener Größe besteht. Letztere ermöglichen die Einstellung verschiedener Empfindlichkeitsbereiche des Schreibers, da die an ihnen abgegriffene Spannung registriert wird.

Für die Verschiebung des Verlauffilters, d. h. also die Variation der Wellenlänge, sind verschiedene Möglichkeiten vorgesehen. Genügt die Messung der Streuintensität bei einer einzigen Wellenlänge, so erfolgt zweckmäßigerweise die Bewegung der Spindel in beiden Richtungen von Hand aus. Bei der Aufnahme von Streuspektren dagegen bewegt man die Spindel synchron mit dem Papiervorschub des Registriergerätes durch einen direkt ans Lichtnetz angeschlossenen Synchronmotor, während der Rücklauf durch einen Kleinmotor*) besorgt wird. Letzterer erhält über einen zugehörigen Transformator (XIV) Spannungszufuhr. Kann man für die zu beobachtenden Teilchen aber bereits ein bestimmtes Gestaltsmodell voraussetzen und will deshalb (bei kinetischen Untersuchungen) in definierten Zeitabschnitten die Streuintensitäten bei jeweils zwei bestimmten Wellenlängen ermitteln, so ist dazu folgende Möglichkeit geboten: Der schon erwähnte Kleinmotor (A) kann nach zwei verschiedenen Drehungsrichtungen laufen, da sein Anker für diesen Zweck zwei getrennte Wicklungen enthält, ferner ist seine Umdrehungsgeschwindigkeit durch ein Regelpotentiometer (in XIV enthalten) variierbar. Durch Anschlag des Filterrahmens (B) am entsprechend eingestellten zugehörigen Verschiebe-Kontakt (C) erreicht man Stillstand des Motors bei der gewünschten Wellenlänge, wobei ein Relais (D) bestätigt wird. Eine Kontaktwalze (E) (durch einen Schallplattenmotor (F) angetrieben) besorgt die Richtungsumkehr des Drehsinnes, wie auch das Anlaufen des Motors nach der gewünschten Meßzeit. Abb. 5 gibt eine schematische Übersicht über den Mechanismus dieser Programmregelung.

Der für Flüssigkeitsdurchfluß vorgesehene Kupferblock A wurde an einen Ultra-Thermostaten nach Höppler**) angeschlossen.

Für den Block B, der insbesondere für Messungen bei höheren Temperaturen (70—150°) vorgesehen ist, wurden zwei von Quarzrohren umkleidete Heizstäbe gebaut, die bei Bedarf in die vorgesehenen Bohrungen eingesteckt werden. Einer davon dient als Vorheizung und ist über einen Regel-Trafo (VIII), der mit 2 Ampere belastet werden kann, an die Netzspannung angeschlossen. Der zweite Stab dagegen wurde über einen weiteren Regel-Trafo mit einem Elektronen-Relais (VII) verbunden, das den Stromdurchgang durch die Heizwicklung entsprechend der Anzeige des ebenfalls angeklemmten Kontaktthermometers regelt.

*) Hartmann + Braun, Frankfurt a. M.
**) HLM 3, Hartmann + Braun, Frankfurt a. M.
***) PR 2000 M/01, Philips.

*) Märklin-Universalmotor, 20 V.
**) Colora, Lorch/Wttbg.

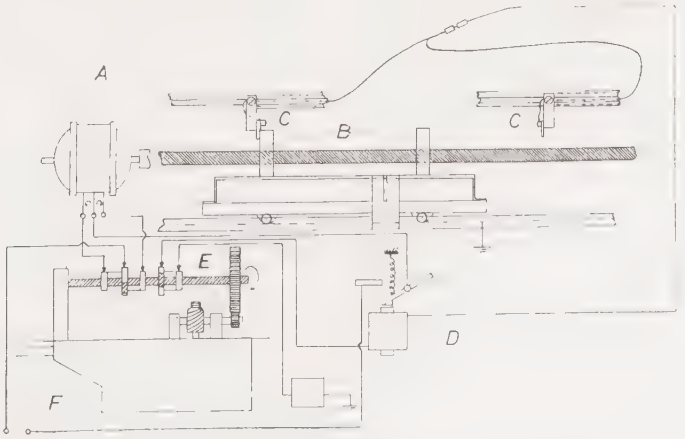


Abb. 5. Schema der Programmschaltung zur abwechselnden Messung der Streuintensitäten bei zwei verschiedenen Wellenlängen. (Erläuterungen im Text)

An dieser Stelle seien die Vorteile und Möglichkeiten der vorstehend beschriebenen Lichtstreuungsanordnung nochmals übersichtlich zusammengestellt:

1. Diese Apparatur gestattet die Durchführung von Analysen im Halbmikro-Maßstab bei maximaler Ausnützung der Lampenintensität durch saubere optische Bedingungen.
2. Durch die Möglichkeit zu automatischer Registrierung der Streuintensitäten lassen sich kinetische Vorgänge im makromolekularen Gebiet kontinuierlich messend verfolgen.
3. Die Anwendung eines Verlauffilters gestattet die Ausnützung des Lampenlichtes im gesamten sichtbaren Spektrum. Dadurch werden die Vorteile der Winkelmethode weitgehend ausgeglichen, die der Wellenlängenabhängigkeit des Streulichtes durch die Möglichkeit zur Verwendung von quaderförmigen Präzisionsküvetten voll ausgenützt.
4. Durch die vielseitigen Temperiermöglichkeiten und die Garantie guten Wärmekontaktes zur Meßlösung können Untersuchungen in weitem Temperaturbereiche durchgeführt werden.
5. Durch Stabilisierung der Lampenbetriebsspannungen und die Möglichkeit zum zwischenzeitlichen Einschieben eines Vergleichsstandards erweist sich Kontrolle der Lampenintensität durch eine zusätzliche Photozelle überflüssig, womit eine wesentliche Fehlerquelle ausgeschaltet ist. Diese wäre begründet in der unterschiedlichen Spektralempfindlichkeit, sowie anderem Erschöpfungsgrad und thermischem Dunkelstrom, als sie beim verwendeten Photo-Multiplier vorliegen.
6. Möglichkeit zur Anwendung für die gleichzeitige Molekulargewichts-Größen- und Gestaltbestimmung bei Teilchen, deren Längendimension zwischen der halben und der einfachen Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes liegt (Verfahren der Streulicht-Spektroskopie).

III. Herstellung der Standardflüssigkeiten und Meßlösungen

Um die Leistungsfähigkeit dieser Lichtstreuungsapparatur auch voll ausnützen zu können, mußte eine besondere Behandlungstechnik für die Meßflüssigkeiten entwickelt werden. Diese mußte die bei anderen bekannten Anordnungen angewandten bewährten Verfahren an Präzision übertreffen, da letztere in der Regel auf wesentlich größere Streuvolumen abgestimmt sind.

Da das Streulicht eines Teilchens mit dem Quadrate seines Volumens, also mit der 6. Potenz seines Radius ansteigt, bilden Verunreinigungen durch Staubpartikel die gefährlichste Fehlerquelle bei Lichtstreuungsmessungen. Deshalb wurden Ultrafiltration, Zentrifugierung und Filtration durch Glas-Sinternutschen hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit miteinander verglichen. Dabei zeigte es sich, daß Ultrafiltration durch Membranfilter nur in den wenigsten Fällen genügt, Zentrifugierung bei 18000 U/Min*) während 30 Minuten und Filtration durch G 5-Glassinternutschen**) einander aber weitgehend gleichwertig sind. Da bei Proteinen durch Filtration bereits Oberflächendenaturierung eintreten kann***), bleibt für Proteinuntersuchungen offensichtlich Zentrifugierung als einzige Entstaubungsmöglichkeit für die Meßlösungen. Bei stark schäumenden Substanzen wird sie ebenfalls vorzuziehen sein, wenn auch bei Seifenlösungen relativ gute Erfahrungen mit einem geeigneten Filtrationsapparat (Abb. 6) gewonnen werden konnten. Durch wiederholtes Vorspülen der Küvette mit frisch zentrifugierter, bzw. filtrierter Meßflüssigkeit konnte der Streuwert in allen Fällen merklich herabgedrückt und schließlich seine Konstanz erreicht werden, wobei offensichtlich das durch Verunreinigungen (Staub usw.) hervorgerufene „falsche" Streulicht zum Verschwinden gebracht wurde. Dies zeigt aber, wie wichtig es ist, daß sämtliche mit der Meßflüssigkeit in Berührung kommenden Gefäße bereits weitgehend staubfrei sind. So wurde hierfür eine entsprechende Behandlungs- und Aufbewahrungstechnik erprobt:

1. Küvetten

Die zur Aufnahme der Standardflüssigkeit vorgesehene Küvette wurde stets getrennt in einem durch mehrmaliges Ausspülen mit staubfreiem Standard gereinigten Wägeglas aufbewahrt. Vor und nach jeder Benützung in der Apparatur wurde wiederholt mit Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäß gespült.

Nach jeder Messung an wäßrigen Lösungen wurden die verwendeten Küvetten entsprechend der Art der

*) AHT-Zentrifuge Rapid 18 000.

**) Allihnsche Rohre G 5, max. Porendurchmesser 0,75 – 1,0 Mikron, Schott u. Gen.

***) Bei Versuchen mit Lösungen von beta-Lactoglobulin festgestellt.

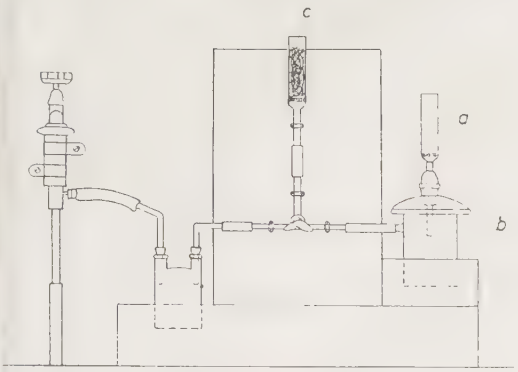


Abb. 6. Filtrationsapparat zur Entstaubung von Meßlösungen. (Erläuterungen im Text)

Meßsubstanz*) gründlichst gereinigt, dann mehrfach mit bidestilliertem Wasser ausgespült und schließlich noch wiederholt mit G 5-filtriertem, bidestilliertem Wasser ausgespritzt. Dies erfolgte mit einer Glasspritze ohne Kanüle, die in einer Glasdose mit überfallendem Deckel aufbewahrt wurde. Die gereinigten Küvetten selbst wurden unter Verschluß in einer weiteren Glasdose hängend (mit der Öffnung nach unten) untergebracht. Zu diesem Zwecke wurde eine entsprechende Halterung konstruiert, die durch einen Kipphebelmechanismus das sichere Einbringen und Entfernen in die bzw. aus der schaumgummiverkleideten Fassung gestattet. Zwischen Dosenboden und der Aufhängevorrichtung wurde ein feuchter Kunststoffschwamm untergebracht, um evtl. Staubaufwirbeln zu verhindern.

. Pipetten

Bei der Reinigung wurde hier analog wie im Falle der Küvetten verfahren. Sie fanden ihre Aufbewahrung in einem Metallständer innerhalb eines entsprechend hohen, abgedeckten Glasgefäßes. Auch hier wurde der Boden mit feuchten Kunststoffschwämmen ausgelegt. Zur Verhinderung von Korrosion wurde der Pipettenständer mit einem Schutzanstrich aus Chlorkautschuk versehen.

. Zentrifugengläser

Auch sie wurden in üblicher Weise gereinigt. Gewöhnlich brachte man sie in einem entsprechend gebauten Gestell innerhalb einer verschließbaren Glasdose unter. Die zur unmittelbaren Verwendung für Meßlösungen vorgesehenen Gläser wurden in einem Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

. Sonstiges Hilfsgrät

Pinzetten, Spatel, Lederlappen, Blattfedern für die Küvettenhalterung im Meßblock, usw. wurden auf einer Schaumgummimatte unter einer Glasglocke aufbewahrt.

. Filtrationsapparat (Abb. 6 und 7)

Für die Entstaubung der Lösungen durch Filtration wurde die hier gezeigte Vorrichtung benützt, Eine Bakterienglassinternutsche (a) sitzt durch eine Normalschliff-Verbindung auf einem Wittschen Topf (b), der über eine Sicherheitsflasche) an eine Wasserstrahl-

*) Bei Proteinuntersuchungen mit 5%iger Sodalösung, bei solchen an Seifen mit Methanol.

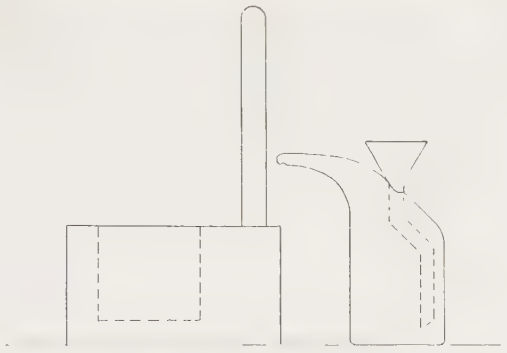


Abb. 7. Vorratsgefäß mit Halterung für die Verwendung im Filtrationsapparat

pumpe angeschlossen ist. Die Zufuhr staubfreier Luft nach Beendigung der Filtration erfolgt über einen Dreiwegehahn durch ein, mit Zellulosewatte ausgefülltes Allihnsches Rohr G 0 (c) hindurch.

In einer geeigneten Griff-Fassung befindet sich innerhalb des Filtertopfes ein retortenähnliches Glasgefäß, worin die filtrierte Lösung aufgefangen und auch aufbewahrt wird (Abb. 7). Die besondere Form des Gefäßes bewährte sich besonders beim Einfüllen der Küvetten. Durch den gebogenen Stiel des eingeschmolzenen Trichters ist so auch das Auffangen stark schäumender Lösungen möglich.

Vorratsgefäße für Standardflüssigkeiten und staubfreies, bidestilliertes Wasser (Abb. 8).

Das hier ((a) in der Füllungs-, (b) in der Entnahmeanordnung) gezeigte Vorratsgefäß hat sich besonders gut bewährt. Man kann sich ein solches aus einer Spritzflasche entwickelt denken. Ein Allihnsches Rohr G 5 ist an der mittleren Öffnung eines 1 Liter-Dreihalskolbens eingeschmolzen und läuft oben in einen Normalschliff aus. Hier wird nach Füllung mit der Standardflüssigkeit ein Chlorkalziumrohr aufgesetzt (beim Einfüllen von bidestilliertem Wasser natürlich überflüssig), sonst stets ein Glasstopfen. Am linken Hals ist ein bis zum Kolbenboden reichendes Glasrohr eingeschmolzen, daß außerhalb des Kolbens um etwa 120° gebogen ist und in eine Spitze ausläuft. Diese trägt eine Umkleidung, die wiederum als Normalschliffkern ausgebildet ist. Außer bei Flüssigkeitsentnahme hängt hieran ein Schutzgefäß. Zur Vermeidung des Rücksteigens ausgetropfter Flüssigkeit ist dieses nach unten abgebogen. Im rechten Kolbenhals dagegen wurde ein Allihnsches Rohr G 3 eingeschmolzen, wobei der Filterstiel außerhalb des Kolbens rechtwinklig abgebogen wurde. Der Raum über der Filterplatte wurde mit Watte ausgestopft und der Glasmantel zu einer Olive ausgezogen. Bei der Füllung des Kolbens über die Bakterienfilternutsche im Mittelhals wird hier der Vakuumschlauch einer Wasserstrahlpumpe aufgesetzt, beim Abfüllen der staubfreien Innenflüssigkeit dagegen ein Gummigebläse. Dient der Kolben als Vorratsgefäß für Standardflüssigkeit, so erhält letzteres Luftzufuhr erst über ein vorgeschaltetes Chlorkalziumrohr, beim Wassergefäß dagegen direkt.

6. Einfüllen der Küvetten

Hier erwies sich folgendes Vorgehen als zweckmäßig, gleichgültig ob die Meßflüssigkeit aus Zentrifugengläsern oder den Vorratsgefäßen der Abb. 7 einzufüllen war: Die Küvette wurde mit der linken Hand über einer feuchten Schaumgummiunterlage ziemlich dicht neben der nicht-leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners gehalten, während man mit der rechten Hand die

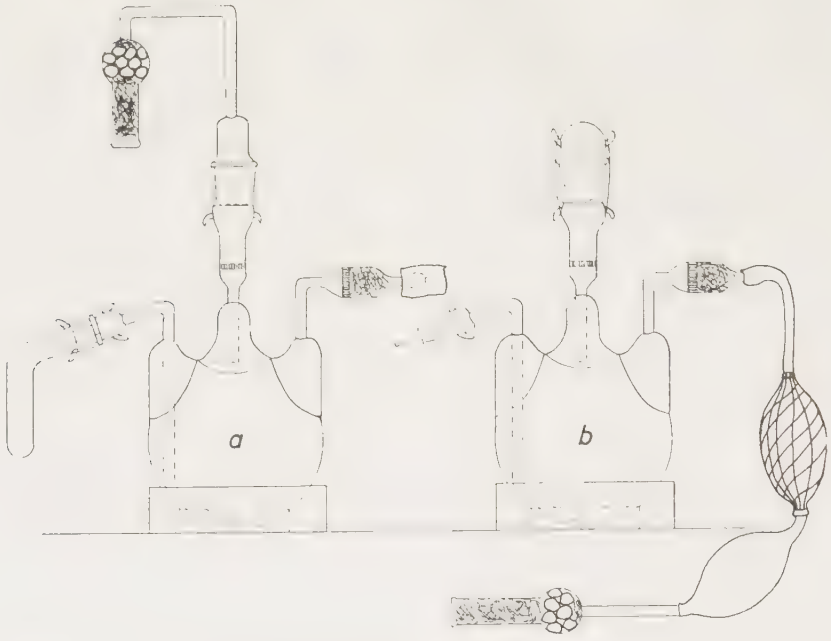


Abb. 8. Vorratsgefäß für Standardflüssigkeiten und staubfreies, bidestilliertes Wasser. a) bei Füllung, b) bei Flüssigkeitsentnahme

Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäß eingoß. Im Falle der Zentrifugengläser mußte vermieden werden, daß die Meßflüssigkeit vor Eintritt in die Küvette erst über den Glasrand lief. Nach Füllung wurden die Küvettenaußenwände mit einem Rehlederlappen blankgerieben.

7. Entgasen der Meßflüssigkeit

Besonders dann, wenn Messungen bei höherer Temperatur vorgenommen werden mußten, erwiesen sich aufsteigende Luftblasen als störend[1]). Deshalb wurden in solchen Fällen die gefüllten Küvetten vor Einbringen in die Streu-Kammer erst einige Zeit in einem Wittschen Topf evakuiert.

IV. Molekulargewichtsbestimmung des beta-Lactoglobulins als Beispiel für die Brauchbarkeit der Meßanordnung

1. Substanz

Es fand ein 3×-kristallisiertes handelsübliches *) Präparat**) Verwendung, dessen Stickstoffgehalt nach der Dumas-Methode zu 14,47 ± 0,8 % bestimmt wurde***). Da von verschiedenen Autoren (5 — 7) übereinstimmend 15,6 % als Stickstoffgehalt der Trockensubstanz angegeben wird, wurden bei der Auswertung der Ergebnisse die Einwaagen um den Feuchtigkeitsgehalt von 7,2 % korrigiert.

[1]) Bei Proteinlösungen konnte dadurch sogar Denaturierung erreicht werden.

*) Pentex Inc., Kankakee, Illinois.

**) Beta-Lactoglobulin, Bovine Origin B 4804.

***) Im Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M. durchgeführt.

Die Substanz wurde auf einer Halbmikro-Anylasenwaage eingewogen und in Phosphatpuffer von $p_H = 7{,}0$ und Ionenstärke 0,1 gelöst. Eine 0,5 %ige Lösung zeigte im Mikro-Elektrophoresegerät nach Antweiler*) einheitliche Wanderungsgeschwindigkeit.

2. Wellenlänge

Sämtliche Messungen wurden beim Lichte der blauen Hg-Linie (4358 Å) ausgeführt.

3. Bestimmung der Brechungsindexdifferenzen:

Hier fand ein Laboratoriums-Flüssigkeitsinterferometer nach Haber und Löwe (8, 9) Anwendung. Die Eichung des Kompensators nach der Wellenlänge wurde an Hand der Messungen von Borodsky und Filippowa (10) mit Lösungen von Thalliumchlorid und Thalliumnitrat vorgenommen.

Dabei ergab sich als Brechungsinkrement

$$\frac{\Delta n}{c} = \frac{n - n_o}{c}$$

n = Brechungsindex der Lösung
n_o = Brechungsindex des Lösungsmittels
c = Konzentration in Gramm/cm³

*) Boskamp Gerätebau KG., Hersel (über Bonn)

ür die untersuchten Lösungen:

$$\frac{\Delta n}{c} = 0{,}1847 \pm 0{,}5\%$$

nd folglich

$$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)^2 = 0{,}0341$$

Der Brechungsindex der verwendeten ufferlösung bei 20° wurde ermittelt zu $n_o = 1{,}341159$ durch Summierung des xtrapolierten Literaturwertes für reines Wasser (11) und der gemessenen Brechungsindexdifferenz ($\Delta n_o = 0{,}000939$) er Pufferlösung.

4. Normierung der Standardstreuung

Sämtliche Streuwerte für die Proteinkonzentrationen wurden mit der Benzol-Streuung im gleichen Block verglichen. Wenn auch Benzol in der Lösungsküvette die gleiche Trübung zeigte wie in der gewöhnlichen Standardküvette, so ist der gemessene Ausschlag für die Standardflüssigkeit doch eine Summenbildung aus einem bestimmten Betrage für die Leerstreuung im betreffenden Kupferblock und der eigentlichen Benzolstreuung.

Es sei:

	Block A	Block B
Gemessene Benzolstreuung	$\tau'_{1,A}$	$\tau'_{1,B}$
Gemessene Toluolstreuung	$\tau'_{2,A}$	$\tau'_{2,B}$
Absolutstreuung Benzol	τ_1	τ_1
Absolutstreuung Toluol	τ_2	τ_2

Dann gilt:

$$\tau'_{1,A} \cdot V_A = A + \tau_1 \cdot V_A$$

$$\tau'_{2,A} \cdot V_A = A + \tau_2 \cdot V_A$$

V_A = Streuvolumen im Block A

Setzt man nun:

$$\frac{\tau'_{2,A}}{\tau'_{1,A}} = \tau'_A \quad \text{und} \quad \frac{\tau'_{2,B}}{\tau'_{1,B}} = \tau'_B$$

und berücksichtigt, daß sich nach Kunst (12) das Absolutstreuvermögen des Toluol aus dem von Benzol durch Multiplikation mit dem Faktor 1,1 ergibt, also daß

$$\tau_2 = 1{,}1 \times \tau_1$$

so kommt man zu folgenden Ausdrücken für die Konstanten der Leerstreuung in beiden Kupferblocks

$$A = \tau_1 \frac{(1{,}1 - \tau'_A)}{(\tau'_A - 1)} \cdot V_A \qquad [1a]$$

$$B = \tau_1 \frac{(1{,}1 - \tau'_B)}{(\tau'_B - 1)} \cdot V_B \qquad [1b]$$

τ'_A und τ'_B lassen sich durch Verhältnisbildung der Meßausschläge ermitteln und wurden bestimmt unter Verwendung von Toluol und Benzol*), die nach (13) gereinigt waren. Dabei ergab sich in beiden Fällen ein Wert, der dem theoretischen Verhältnis innerhalb der Fehlergrenzen gleichkommt, so daß demnach die Leerstreuwerte als Null anzusetzen sind. Dieses Ergebnis wird noch dadurch gestützt, daß sich kein Unterschied zwischen beiden Blöcken zeigte, trotzdem die Streuvolumina verschieden waren ($V_A = 0{,}72\ V_B$).

Da die Brechungsindizes beider Substanzen sich erst in der dritten Dezimale unterscheiden, war hier die Berücksichtigung eines entsprechenden Korrekturfaktors hinsichtlich des Unterschiedes der tatsächlich vom Indikator-Meßinstrument erfaßten Streuvolumen überflüssig.

Für die Absolutstreuung des Benzols gilt nun folgender Ausdruck:

$$\tau_1 = \frac{16}{3} \pi R_{(90)1} \qquad [2]$$

Darin bedeutet R_{90} das Rayleighsche Verhältnis, d. h. das Verhältnis zwischen Einfalls- und Streuintensität im Winkel von 90° für 1 cm³ des streuenden Mediums bei der Wellenlänge des verwendeten Lichtes. R_{90} ist also nicht identisch mit τ, der „Streuung" oder „Trübung" des Mediums, d. h. der Verringerung der einfallenden Intensität I_o auf I_d, wenn das Licht im streuenden Medium den Weg d zurückgelegt hat:

$$\tau = \frac{1}{d} ln \frac{J_o}{J_d} \qquad [3]$$

Zwischen τ und R_{90} aber besteht der Zusammenhang [2].)

Bei Zugrundelegung eines Wertes von $48{,}4 \times 10^{-6}$ für R_{90} bei Benzol (14) ergibt sich nach [2]

$$\tau_1 = 0{,}811 \times 10^{-3}$$

und für die vorliegende Streukammer folglich auch:

$$\tau'_{1,A} = \tau'_{1,B} = 0{,}811 \times 10^{-3}$$

5. Abgleichung der Streuvolumen zwischen Standard und Lösung durch Berücksichtigung des Unterschiedes im Brechungsindex:

Die Meßflüssigkeit hat den Brechungsindex n, die Optik des Indikatormeßinstrumentes befindet sich in Luft ($n \approx 1$). Die Strahlen des Streulichtes werden beim Verlassen der Flüssigkeit von der Küvettenwand weg gebrochen, so daß die Photo-

*) p. a., Merck.

Kathode nur ein kleineres Streuvolumen erfaßt, als es der Fall wäre, wenn das Medium außerhalb der Küvette den gleichen Brechungsindex hätte wie die Meßflüssigkeit. Von Carr (15) wurde ein Ausdruck für den entsprechenden Korrekturwert C_n bei Verwendung geradwandiger Küvetten abgeleitet:

$$C_n = n^2 \left[1 - \frac{r'(n-1)}{r \cdot n}\right]^2, \qquad [4]$$

r' = Abstand des Streuzentrums von der Küvettenwand
r = Abstand zwischen Streuzentrum und Photo-Multiplier-Optik.

Die hier gültigen Werte sind: $r' = 0{,}5$ cm und $r = 15{,}0$ cm.

Unter der Annahme eines Wertes von $n_{Benzol} = 1{,}5$ und $n_p = 1{,}34$ für die Proteinlösungen wurden die entsprechenden Korrekturwerte berechnet, die sich für

$$C_{n\,(Benzol)} = 2{,}20$$
$$C_{n\,(Protein)} = 1{,}77$$

ergeben.

C_n ist der Faktor, mit dem die beobachtete Streuung zu multiplizieren ist, um die Intensität anzugeben, wie sie bei Abwesenheit von Brechung beobachtet würde. Hier bedeutet das, daß τ_1 für die Untersuchung von beta-Lactoglobulinlösungen mit dem Verhältnis

$$\frac{C_{nP}}{C_{nB}} = 0{,}8$$

zu multiplizieren ist, also daß gilt:

$$\tau^*_1 = 0{,}649 \times 10^{-3}$$

Dieser Wert war nun bei der Molekulargewichtsbestimmung des beta-Lactoglobulins als Absolutstreuung des Benzols einzusetzen, wenn auf 1 cm³ als Streuvolumen der Proteinlösung bezogen wurde.

6. Das Molekulargewicht des beta-Lactoglobulins

Zur Ermittlung des Molekulargewichtes ist die Funktion $H \cdot c/\tau$ für jede einzelne Proteinkonzentration zu berechnen (16). Hierin bedeutet τ die Trübung der Lösung im Überschuß zu der des Lösungsmittels, c die Proteinkonzentration in Gramm/cm³ und H eine Proportionalitätskonstante, die sich folgendermaßen ergibt:

$$H = \frac{32}{3} \pi^3 n_o^2 \left(\frac{n - n_o}{c}\right)^2 \frac{1}{N_L \cdot \lambda^4}.$$

λ = Wellenlänge des verwendeten Lichtes (Vakuum)
N_L = Loschmidtsche Zahl.

Bei Einsatz des gefundenen Wertes für das Brechungsinkrement ergab sich H zu $9{,}33 \times 10^{-6}$.

Gemessen wurde in allen Fällen S, d. h. das Verhältnis der Streuintensität der verschiedenkonzentrierten Proteinlösungen zu der des Benzols. Wurde der Betrag der jeweiligen Konzentration durch den zugehörigen S-Wert dividiert und in Abhängigkeit von c aufgetragen, so ergab sich als Ordinatenabschnitt $1{,}926 \times 10^{-3} \pm 0{,}5\,\%$ (Abb. 9).

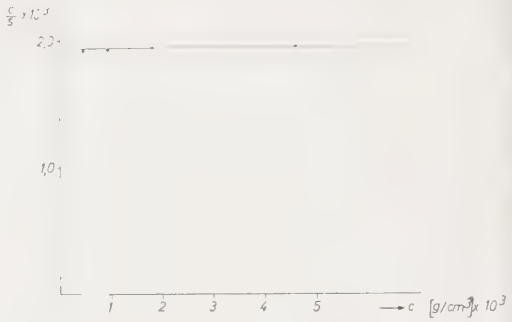


Abb. 9. c/S für Lösungen von β-Lactoglobulin in Phosphatpuffer ($p_H = 7{,}0$; Ionenstärke = 0,1) (bei 436 mμ)

Da nach der Theorie der Lichtstreuung für Teilchen, die kleiner sind als ein Zehntel der Wellenlänge des verwendeten Lichtes [die Länge des nativen beta-Lactoglobulinmoleküls beträgt 124 Å (17)], gilt:

$$\lim_{c \to o} \frac{H\,c}{\tau} = \frac{1}{M}, \qquad [5]$$

ergibt sich bei Berücksichtigung der gefundenen Meßgrößen:

$$\frac{1}{M} \quad 2{,}81 \quad 10^{-5}$$

und folglich:

$$M = 35\,600.$$

7. Vergleich mit Molekulargewichtsbestimmungen anderer Autoren

Tabelle 1

Molekulargewichtsbestimmungen von beta-Lactoglobulin

Autor	Methode	Molekulargewicht:
Crowfoot (18)	Röntgen	40 000
Pedersen (19)	Röntgen	39 000
McMeekin (20)	Röntgen	35 800
Senti (21)	Röntgen	35 400
Bull (22)	Osmose	35 400
Halwer (7)	Lichtstreuung	38 300
Cecil (23)	Sedimentation	35 400
Miller (24)	Sedimentation	35 400

Aus der Tabelle ergibt sich als wahrscheinlichster Wert 35 400. Der gefundene Wert steht demnach sehr gut mit dem Erwartungswert in Übereinstimmung, wodurch die Brauchbarkeit der Meßanordnung für Analysen im Semimikromaßstab bestätigt wird. Beim obigen Analysenergebnis wurde allerdings der geringe Depolarisationsgrad des beta-Lactoglobulins nicht berücksichtigt, der nach Halwer, Nutting und Brice (7) einen Cabannes-Faktor von 0,965 ergeben würde. Setzt man diesen in Rechnung, so weicht das korrigierte Molekulargewicht vom Sollwert trotzdem nur um 3 % ab.

3. Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen von Serumalbumin und Pepsin

Nach der Methodik des Abschnittes IV wurden Lösungen von Serum-Albumin und Pepsin untersucht (vgl. Abb. 10).

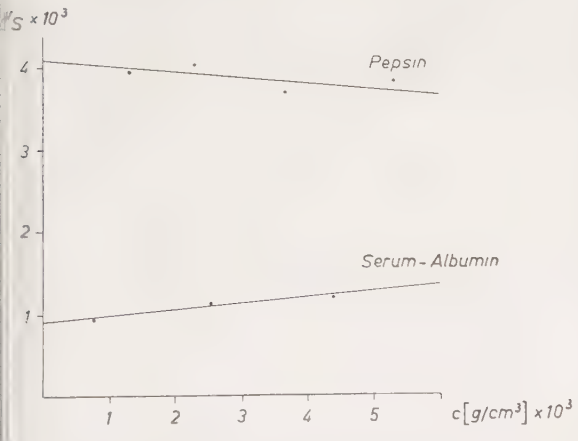


Abb. 10. c/S für Lösungen von Pepsin (p_H = 2,0) und Serum-Albumin (p_H = 7,0; Ionenstärke = 0,1) bei 436 mμ

Serum-Albumin

Handelsübliches*) kristallisiertes Serum-Albumin**) mit 14,47 ± 0,5 % Gesamtstickstoff (Literaturwert für Trockensubstanz (25): 16,07 %) wurde ohne weitere Reinigung in Phosphatpuffer (p_H = 7,0; Ionenstärke 0,1) gelöst und die Lichtstreuung der Lösungen bei drei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Bei Berücksichtigung des ermittelten Brechungsinkrementes von 0,1847 ergibt sich für H der Wert 9,4 × 10^{-6}, während der Grenzwert für S bei der Konzentration Null 0,91 × 10^{-3} beträgt. Das Molekulargewicht errechnet sich daraus zu 76 500, was sich durchaus mit den Bestimmungen anderer Autoren an salzhaltigen Lösungen dieses Proteins verträgt (7, 26, 27).

*) Armour & Co., Ltd. London
**) Bovine Plasma Albumin, Batch 18544.

2. Pepsin

2 x-mal kristalliertes, handelsübliches*) Produkt**) (Gesamtstickstoff 13,05 ± 0,7 % statt 14,65 %) (28) wurde in saurer Lösung (p_H = 2,0) vermessen. Bei einem Brechungsinkrement von 0,1890, einem Betrag von 9,73 × 10^{-6} für H und 4,05 als S-Grenzwert ergab sich 16 470 als mittleres Molekulargewicht. Dies bedeutet aber weniger als die Hälfte des Literaturwertes von ca. 35 000 (28). Dieses Ergebnis stützt jedoch die frühere Beobachtung von Northrop (29), daß Pepsin im Gebiete seiner maximalen enzymatischen Aktivität instabil gegen Autolyse ist.

*) Worthington Biochemical Sales Co. Freehold, New Jersey.
**) Pepsin, 2 x cryst. from EtOH, PM 533.

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft" und dem „Verband der chemischen Industrie" danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Sachbeihilfen und Leihgaben, den „Farbwerken Hoechst AG." für die freundliche leihweise Überlassung eines Interferometers, den Institutsmechanikern, Herrn Meister M. Spitzer und Herrn H. Großler für die vorzügliche feinmechanische Ausführung der Apparatur.

Zusammenfassung

Es wird eine Lichtstreuungsapparatur beschrieben, die bei Ausnützung der Winkelabhängigkeit des Streulichtes vielseitige Anwendungsmöglichkeiten bietet. Sie gestattet die Durchführung kinetischer Untersuchungen an makromolekularen Lösungen in weitem Temperaturintervall bei geringstem Substanzbedarf (Semi-Mikromaßstab).

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Meßanordnung wurden die Molekulargewichte von beta-Lactoglobulin, Serum-Albumin und Pepsin bestimmt und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

Schrifttum

1) Stuart, H. A., Angew. Chem. **62**, 351 (1950).
2) Edsall, J. T. und W. B. Dandliker, Fortschr. Chem. Forschg. **2**, 1 (1951).
3) Hengstenberg, J. Makrom. Chem. **6**, 127 (1951).
4) Köhler, A., Z. wiss. Mikrosk. **10**, 433 (1893).
5) Brand, E., L. J. Saidel, W. H. Goldwater, B. Kassell und F. J. Ryan, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1524 (1945).
6) Moore, S. und W. Stein, J. Biol. Chem. **178**, 53 (1949).

7) Halwer, M., G. C. Nutting und B. A. Brice, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2786 (1951).
8) Haber, F. und F. Löwe, Angew. Chem. **23**, 1393 (1910).
9) Löwe, F., Physik. Z. **11**, 1047 (1910).
10) Brodsky und Filippowa, Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Erg. B. III, S. 1703 (Berlin-Heidelberg-Göttingen 1936).
11) Jasse, Compt. rend. **198**, 163 (1934).
12) Kunst, E. D., Diss. (Groningen 1950).
13) Wolf, K. L. und Trieschmann, Prakt. Einf. i. d. physik. Chemie, 2. Aufl., Anhang (Leipzig 1932).
14) Outer, P., C. J. Carr und B. H. Zimm, J. Chem. Phys. **18**, 830 (1950).
15) Carr, C. J. und B. H. Zimm, J. Chem. Phys. **18**, 1616 (1950).
16) Debye, P., J. Phys. Colloid Chem. **51**, 18 (1947).
17) Edsall, J. T., Fortschr. Chem. Forschg. **1**, 119 (1949).
18) Crowfoot, D., Chem. Rvs. **28**, 215 (1941).
19) Pedersen, K. O., Biochem. J. **30**, 961 (1936).
20) McMeekin, T. L. und R. C. Warner, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2393 (1942).
21) Senti, F. R. und R. C. Warner, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3318 (1948).
22) Bull, H. B. und B. T. Currie, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 742 (1946).
23) Cecil, R. und A. G. Ogston, Biochem. J. **44**, 33 (1949).
24) Miller, G. L. und R. H. Golder, Arch. Biochem., Biophys. **36**, 249 (1952).
25) Tristram, G. R., Advances in Protein Chem. **5**, 83 (New York 1949).
26) Edsall, J. T., H. Edelhoch, R. Lontie und P. R. Morrison, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4641 (1950).
27) Dandliker, W. B., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6036 (1954).
28) Moore, S. und W. H. Stein, J. Biol. Chem. **176**, 367 (1948).
29) Northrop, J. H., J. Gen. Physiol. **16**, 33 (1932),

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan) und Resources Research Institute, Kawaguchi-Saitama (Japan)

Bemerkung über die Erstarrungszeit der umkehrbaren Sol-Gel-Umwandlung

Von Tominosuke Katsurai und Katsuya Inouye

(Eingegangen am 21. Mai 1955)

In einem vorangehenden Bericht wurde mitgeteilt, daß das Hydrosol von Kieselsäure unter sukzessiven Wirkungen von Autoklavbehandlung und Schütteln eine eigenartige, umkehrbare Sol-Gel-Umwandlung zeigt, die durch folgendes Schema ausgedrückt werden kann.

$$\text{Sol} \underset{\text{Schütteln}}{\overset{\text{Erhitzung und Kühlung}}{\rightleftharpoons}} \text{Gel} \qquad (1)$$

Dazu wurde die Frage gestellt, ob diese Umwandlung eine kolloide Eigenschaft nur der Kieselsäure oder eine allgemeine Erscheinung (wie z. B. Rheopexie) ist (1). Doch blieb diese Frage zunächst liegen. Kürzlich ist uns nun die Ähnlichkeit zwischen dieser oben skizzierten Umwandlung und derjenigen von Agar-Agar oder Gelatine aufgefallen. Da diese Umwandlung eine besondere Art der Thixotropie zu sein schien, haben wir Untersuchungen darüber ausgeführt in der Hoffnung, daß wir zugleich Antwort auf die obige Frage bekommen könnten (2).

Das Untersuchungsverfahren ist ganz einfach. Wir erläutern es am Agar-Agar als Beispiel. Zuerst geben wir die gewogene Menge von Agar-Agar und das abgemessene Volumen Wasser in eine Flasche. Die Flasche wird dann im Wasserbad 1 bis 2 Stunden erhitzt, bis ein homogenes Sol entstanden ist. Gleiche Volumina des heißen Sols werden in zwei Proberöhren gleicher Größe gegossen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Konzentration des Sols ist so ausgewählt, daß nach dem Kühlen Sol zum festen Gel erstarrt, derart, daß es durch Auf-den-Kopf-stellen des Proberohrs nicht ausfließt. Eine Konzentration von 0,3∼0,4 g Agar-Agar auf 100 ccm Wasser erwies sich für Proberohre von 14∼17 mm ϕ als passend. Die beiden Proberohre werden nun von Hand geschüttelt und so das Gel in den Solzustand gebracht. Anschließend wurde jede der geschüttelten Proberöhren wie folgt behandelt:

a) wurde im Wasserbad erhitzt und dann stehen gelassen, damit sich das Sol durch Kühlen wieder ins Gel umwandeln kann. b) wurde als Vergleichsstandard stehen gelassen. Wir bezeichnen T_a als Erstarrungszeit des Sols unter der Behandlung a), T_b als Erstarrungszeit des Sols unter der Behandlung b) (thixotrope Erstarrung!), wobei Erstarrungszeit die für die Umwandlung des Sols ins Gel gebrauchte Zeitdauer bedeutet. Wir haben nun beobachtet, daß T_a sehr viel kleiner als T_b ist, d. h. die Umwandlung vom Schema (1) kann zuweilen zehnmal oder mehr innerhalb der Zeit T_b wiederholt werden.

Im Fall von Gelatine genügt eine Temperatur von 10° C für die Herstellung des Sols und auch für die nachfolgende thermische Behandlung. Schnelle Ab-

kühlung des Sols mittels Eiswasser verkürzt die Erstarrungszeit T_a. Auf diese Weise kann die Umwandlung a) zwei- oder dreimal innerhalb T_b wiederholt werden. Die Eigentümlichkeiten der Sol-Gel-Umwandlungen der drei typischen hydrophilen Kolloide: Kieselsäure, Agar-Agar und Gelatine können also offenbar durch die einfache Ungleichung $T_a < T_b$ zusammengefaßt werden. Ein weiteres Studium der Erstarrungszeiten T_a und T_b für andere hydrophile Kolloide scheint zur Klärung des Mechanismus der Sol-Gel-Umwandlung von Nutzen zu sein.

Herrn Prof. Dr. Shun-ichiro Imamura, Kyoto Universität, sprechen wir an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge unseren besten Dank aus.

Schrifttum

(1) Katsurai, T. und M. Nakahira, J. Colloid Sci. **2**, 289 (1947).

(2) Nach der Bennungsweise der Erscheinung Rheopexie könnten wir diese Sol-Gel-Umwandlung *Thermopexie* nennen. Vgl. H. Freundlich und F. Juliusburger, Trans. Farad. Soc. **31**, 920 (1935).

Aus dem physikalischen Laboratorium der Robert Bosch GmbH, Stuttgart

Ein einfaches Entschmierungs-Verfahren für Röntgenkleinwinkel-Untersuchungen mit Hilfe der neuen Kratkyschen Kamera

Von Heinrich Knapp

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juni 1955)

Eine neue von O. Kratky (1,2) beschriebene Kleinwinkel-Kamera erlaubt die Ausmessung der Kleinwinkelstreuung bis dicht an eine von störender Streustrahlung freie Kante des Primärstrahles heran. Dies wird, wie Abb. 1 zeigt, dadurch erreicht, daß der Strahl durch drei in einer Ebene liegenden Flächen F_1, F_2, F_3 begrenzt wird und keine störende Streustrahlung des Blenden-Materials um die Fläche F_3 herum nach oben gelangen kann. Bei der üblichen

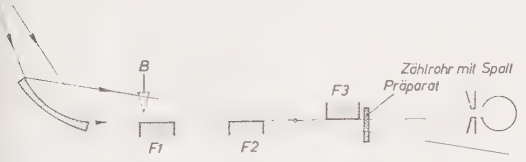


Abb. 1. Strahlengang bei der Kratkyschen Kamera

spaltförmigen Ausblendung des Primärstrahles (durch Anbringung der Blende B), die aus Intensitäts- und Justierungs-Gründen nur bis zu einer gewissen Schärfe möglich ist, entsteht aber eine Verschmierung der Streukurve, die für größere Strukturen nicht mehr zulässig ist.

Die Kratkysche Kamera erlaubt nun aber in Verbindung mit einem Johansson-Kristall die Herstellung einer definierten Verschmierung in stufenförmiger Intensitäts-Verteilung, von der aus die Entschmierung leicht vorgenommen werden kann. Die Blende B wird dabei ganz weggelassen. Abb. 2 zeigt eine derartige Intensitäts-Verteilung, die mit einem symmetrischen Kristall-Monochromator nach Jagodzinski erreicht worden ist. Man nimmt die Justierung am besten mit einem integrierenden und direkt zeigenden Zählrohr-Gerät vor. Die Fokallinie muß auch hier, wie dies schon Kratky beschrieben hat, in der Mitte zwischen den Flächen F_2 und F_3 liegen. Durch Probieren findet man von hier aus leicht eine Einstellung, die eine hinreichend konstante Intensitäts-Verteilung mit scharfer Kante ergibt. Die Kante zeigt allerdings noch eine störende Abrundung an der oberen Ecke, die vermutlich von einem kleinen Fehler der Kamera herrührt. Für die Erzielung eines scharfen unteren Knicks ist eine Vakuum-Kamera unerläßlich, da die Luftstreuung bei der hohen Intensität des geöffneten Strahles sehr störend wird. Der mittlere Teil des Abfalls der Kante ist durch die Breite des Zählrohrspalts bedingt.

Dadurch, daß das Präparat einige cm von der Fokallinie entfernt liegt, entsteht eine seitliche Versetzung der verschiedenen Strahlungsrichtungen im Präparat. Dies ergibt aber, wie später ausführlich mitgeteilt wird, keinen Fehler, sondern wirkt sich lediglich wie eine kleine Verminderung der Primär-Intensität aus.

Wenn man eine ideal scharfe und senkrechte Kante der Primär-Intensität annimmt, so erhält man die entschmierte Kurve $I_o(x)$ aus der gemessenen, verschmierten Kurve $I(x)$ einfach durch graphische Differentiation: $I_o = -dI/dx$. Dabei müßte, wenn nicht durch das Streuvermögen und die Absorption Komplikationen eintreten würden, auf der Kante eine Wendetangente der verschmierten Kurve, d. h. eine horizontale Tangente der entschmierten Kurve liegen. Die verschmierte Kurve kann daher bei dem neuen Verfahren bis zum Kantenabfall einfach linear extrapoliert werden.

Besondere Vorteile bringt dieses Verfahren, wenn man die Porodsche Methode (3,4) zur Auswertung der Streukurven anwendet. Diese wird zwar von anderer Seite (5) angegriffen, gibt aber für praktische Belange jedenfalls kennzeichnende Unter-

Abb. 2. Stufenförmige Verteilung der Primär-Intensität und Streukurve eines technischen Präparates

schiede. Man hat bei der Porodschen Methode folgende Größen zu bilden:

$$E = \int_0^\infty I_o\, dx;\ Q = \int_0^\infty x\, I_o\, dx;\ A = \lim_{x \to \infty} I_o\, x^3.$$

Wendet man das neue Verfahren an, so hat man $I_o = -dI/dx$ einzusetzen und erhält:

$$E = I\,(0),$$

d. h. einfach gleich der Ordinate beim Durchgang durch die Kante.

$$Q = \int_0^\infty I\, dx,$$

d. h. die umständliche Umzeichnung von I_o auf $x \cdot I_o$ entfällt hierdurch. Für A gilt:

$$A = \lim_{x \to \infty} 2Ix^2.$$

Man erhält also alle Größen unmittelbar aus der verschmierten Kurve, und die oft ungenaue graphische Differentiation ist hier nicht mehr notwendig.

Bei nichtidealen Kanten ist die ideale Ersatzkante in den Flächenschwerpunkt zu legen. Eine Fehlerabschätzung ergibt, daß selbst für die in Abb. 2 eingezeichnete Streukurve eines verhältnismäßig grobteiligen Präparats der Beitrag der nichtidealen Kante zum Fehler kleiner 1% bleibt.

Herrn Dipl. math. R. Lang sei für wertvolle Fehlerbetrachtungen und anregende Diskussionen gedankt.

Schrifttum

1) Kratky, O., Z. Elektrochem. **58,** 49 (1954).
2) Kratky, O. und A. Sekora, Mh. Chem. **85,** 660 (1954).
3) Porod, G., Kolloid-Z. **124,** 83 (1951) und **125,** 51 (1952).
4) Kahovec, L., G. Porod und H. Ruck, Kolloid-Z. **133,** 16 (1953).
5) Hosemann, R., Z. Elektrochem. **58,** 271 (1954).

Aus der Forschungsabteilung der Berol Aktiebolag Gothenburg (Schweden)

Eine kolorimetrische Methode für die quantitative Bestimmung von Äthylenoxydaddukten

Von N. Schönfeldt

(Eingegangen am 18. Juni 1955)

Äthylenoxydaddukte werden oft als Egalisiermittel beim Färben von Textilien verwendet. Diese funktionelle Eigenschaft beruht auf der Affinität dieser Addukte zu gewissen Farbstoffen. Dieser Umstand wurde für die Ausarbeitung der nachfolgenden kolorimetrischen Bestimmungsmethode verwertet.

Der Farbstoff wird in der wäßrigen Lösung oder Dispersion des Adduktes gelöst. Danach wird diese Lösung mit einem organischen Lösungsmittel, welches in der wäßrigen Phase unlöslich ist, überschichtet. Nun werden, ähnlich wie beim Titrieren, aus einer Bürette steigende Mengen eines Mittels zugegeben, welches den Addukt ausfällt. Hierbei steigt die Fällung nach oben und sammelt sich — den Farbstoff mitführend — an der Grenzfläche wäßrige Phase/organisches Lösungsmittel an. Der Zusatz des Fällungsmittels wird so lange fortgesetzt, bis die wäßrige Phase praktisch entfärbt ist. Die verbrauchte Menge Fällungsmittel wird nunmehr abgelesen, sie steht in einer gewissen Beziehung zur Menge des gelösten bzw. dispergierten Adduktes. Diese Beziehung kann durch Ausfällung einer bekannten Menge des Adduktes ermittelt werden.

Als Farbstoff kann ein Azofarbstoff verwendet werden. Die Menge des gelösten Farbstoffes muß niedrig genug sein, um das Ausfällen des Adduktes nicht zu beeinflussen. Der Farbstoff darf im organischen Lösungsmittel nicht löslich sein. Als solches können z. B. Xylol oder auch ein Paraffinkohlenwasserstoff benutzt werden.

Vor dem Zusatz des Fällungsmittels wird die Lösung z. B. mit Schwefelsäure angesäuert und eventuell mit weiteren Zusätzen versetzt.

Zum Ausfällen kann, wie von früher bekannt, eine Lösung von Silikowolframsäure benutzt werden. Es ist von Vorteil, nach jeweiligem Zusatz des Fällungsmittels die den Addukt enthaltende Lösung einige Male umzuschütteln und danach eine kurze Zeit stehen zu lassen.

Für das Interesse des Herrn Ing. Grunewald möchte der Verfasser sich bestens bedanken.

Aus dem Laboratorium für medizinische Physik an der Klinik für Zahn-, Mund- und Kiefer-Krankheiten der Universität München

(Direktor: Prof. Dr. Dr. J. Heiss. Vorstand der Konservierenden Abteilung: Prof. Dr. Dr. Schug-Kösters M.)

Membranpotentialmessungen zum Studium höchstverdünnter Kobaltdispersionen

Von W. J. Mach

(Eingegangen am 18. Juni 1955)

In jüngster Zeit wurden zur Krebstherapie hochverdünnte Spurenmetall-Sole bekannt (1). Durch Ionentauscher-Meßzellen konnten verschiedene Kenngrößen ermittelt werden (2). Angeregt durch diese Versuche entschlossen wir uns zu prüfen, wie weit der Verdünnungsgrad von Arzneimitteln getrieben werden könne, um an Ionentauscher-Membranen bei einem Konzentrationsgradienten von 1 : 10 noch definierte Potentiale zu erzeugen. Bekanntlich liegen derartige Potentiale bei Konzentrationen kleiner als $5 \cdot 10^{-4}$n unter dem theoretischen Wert. Abgesehen von einigen Kunstgriffen läßt sich ab diesem Bereich normalerweise kein reproduzierbares Membranpotential mehr erzeugen. Um ein chemisch einfaches höchstverdünntes Arzneimittel zu haben, wählten wir eine wäßrige Kobalt-

dilution von D 8 bis D 30. Versuche an einer Kationentauscher-Membran (Sulfogruppen, Festionen-Konzentration 1 mÄ/cm³, Wassergehalt 60%) führten zu nicht reproduzierbaren Potentialen. Als wir jedoch die Lösungen in den beiden Kammern der Meßzelle durch einen Wechselstrom-Magnet-Vibrator mittels zweier Plexiglas-Zungen, die in die Flüssigkeit tauchten, in mechanische Schwingungen von 50 Hz versetzten, ergaben sich relativ sehr gut reproduzierbare Potentiale. Vor Beginn der Versuche war die Meßmembran mit einer n/1000 KCl-Lösung behandelt worden. Vor der Messung waren alle Gegenstände, die mit den Meßlösungen in Berührung kamen, tagelang in Aqua redest. gespült worden. Zur Kontrolle des Asymmetrie-Potentials der Meßkette (Membran, zwei Kalomel-Elektroden mit KCl-Brücken) verwandten wir n/1000 KCl (Aqua bidest. ergab unsichere Werte!). Die Kobaltlösungen wurden in die eine Meßkammer unverdünnt aus der Originalflasche gegeben. Die andere Kammer enthielt die 1 : 10 verdünnte Lösung. Die Verdünnung geschah in Aqua bidest.-Ampullen mindestens eine Stunde vor der Messung. Die Potential-Messung geschah stromlos durch ein hochohmiges elektronisches Voltmeter. Da es sich ja nur um die Gewinnung von Vergleichswerten handelte, wählten wir das sich jeweils nach 5 Minuten einstellende Potential als Vergleichsmeßwert. Der p_H-Wert der Meßlösungen lag nahe dem Neutralpunkt, eine Beeinflussung des Membranpotentials durch H-Ionen ist in diesem Bereich unerheblich und bewegte sich sicherlich innerhalb einer kleinen Schwankungsbreite. Der Vibrator mußte bereits beim Eingießen der Lösungen in Tätigkeit sein, andernfalls ergaben sich schlecht reproduzierbare Werte.

Im einzelnen ergaben sich:

D 8 : + 34 mV. D 10 : + 15 mV.
D 15 : + 7 mV. D 30 : + 7 mV.

Sonderbarerweise war trotz vielfacher Kontrollmessungen mit D 20 kein reproduzierbarer Wert zu erreichen. Während die Streubreite bei den anderen Verdünnungsgraden um 1 mV lagen, betrug sie bei D 20 12 mV.

Da die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse im Gegensatz zu den theoretischen Erwartungen stand (muß man doch annehmen, daß normalerweise Lösungen verdünnter als $5 \cdot 10^{-4}$n nicht mehr definiert hergestellt werden können, da die verschiedensten Stoffe als Austauscher wirken), wiederholten wir die Messungen zu verschiedenen Zeiten unter verschiedenen äußeren Bedingungen. Die Ergebnisse stimmten stets mit oben angegebenen überein.

Schrifttum

1) Mach, W. J., Kolloid-Z. **140,** 165 (1955).
2) Mach, W. J. Kolloid-Z. **141,** 109 (1955).

Aus dem Laboratorium Hochpolymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Änderungen elastischer Eigenschaften Hochpolymerer mit Orientierung und Kristallinitätsgrad

Von F. H. Müller

(Eingegangen am 20. Juni 1955)

Die Tatsache, daß Polystyrol in vollkommen unorientiertem Zustand glasartig spröd, als gegossene Folie schon flexibler und in gerecktem Zustand sehr biegsam ist, ist ein Hinweis dafür, daß sich mit dem Ordnungszustand der Moleküle das Relaxationsspektrum, das die mechanischen Eigenschaften bedingt, verändert[1]). Tatsächlich zeigten Experimente, bei denen der Elastizitätsmodul von Blättchen mit freien Biegeschwingungen an Proben verschiedenen Orientierungsgrades und verschiedener Orientierungsrichtung untersucht wurden, wesentliche Unterschiede. Besonders deutlich waren diese beim Vergleich von gegossener Folie aus Polyvinylchlorid und hochgereckten Polyvinylchloridfolien längs und quer zur Reckrichtung (Luvitherm). Weniger deutlich — aber eindeutig — ergaben sich Unterschiede auch bei Polystyrol[2]).

Auf Grund dieser Vorversuche wurde die Schallgeschwindigkeit in fadenförmigen Proben in Abhängigkeit vom Reckungszustand untersucht. Diese Methode der Messung elastischer Eigenschaften erlaubt, durch Anwendung reiner Longitudinalschwingungen hohe Genauigkeiten zu erzielen, da die Querschnittsdimensionen und eventuelle Schwankungen dieser Größen nicht eingehen.

Das Verfahren besteht in Vermessung der Wellenlängen von fortschreitenden Schallwellen passender Frequenz. Die Erregung erfolgt am einen Ende der Probe mit einem Kolbenschwinger (dynamischem Lautsprecher); durch passende Auftragung dämpfender Medien wird eine Reflexion am anderen Ende vermieden.

Die Bestimmung der Wellenlänge wird durch Abtastung der Schwingungsphase längs der Probe bestimmt, wobei durch geeignete Schaltung (Phasendiskriminator) die Nulldurchgänge im Vergleich mit der unmittelbar durch den Oszillator gelieferten Schwingungsphase besonders scharf angezeigt wurden. Die Anordnung erlaubt zugleich durch Verfolgung der Amplitudenabnahme längs der Probe die Bestimmung der Dämpfung.

Als passende Schwingungsfrequenz erwies sich die Frequenz von 10 kHz, die zu Wellenlängen der Größenordnung 10—50 cm führte. Proben von etwa 2—3 m Länge erlaubten damit Erzielung ausreichender Meßgenauigkeit. Letztere liegt in der Größenordnung von einigen $‰$, wie man sie ähnlich auch bei Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten erreicht.

Beistehende Tabelle zeigt, daß sich für Metalle die erwarteten Werte der Schallgeschwindigkeiten ergeben, daß ferner Kupfer in geglühtem Zustand bzw. durch Streckung gehärtet unter Berücksichtigung der hierbei auftretenden Dichteänderungen eindeutigen Anstieg des E-Moduls zeigt. Die Dämpfung bei Metallen ist zu gering, als daß sie bei der angewendeten Probenlänge schon erfaßt werden könnte. Von den Hochmolekularen ergibt sich für Styroflex (warmgerecktes Polystyrol) ein deutlicher Unterschied zu dem Wert des E-Moduls, den man von ungerecktem Material her kennt. Besonders ausgiebig wurden Polyurethanfäden untersucht. Das Polyurethan läßt sich durch Kaltverstreckung hoch orientieren. Hierbei tritt eine außerordentliche Er-

[1]) z. B. F. H. Müller, Schweiz. Arch. **1953,** 84.
[2]) Nicht veröffentlichte Versuche von Ad. Engelter und K. Huff (1953).

höhung der Schallgeschwindigkeit und damit des E-Moduls auf. Unterschiede zeigen sich jedoch schon beim Vergleich von ungerecktem Material im frischen und gelagerten Zustand. Diese Unterschiede müssen einem Fortschreiten der Kristallisation zugeschrieben werden, die an sich zum wesentlichen Teil schon innerhalb der ersten Minuten nach dem Spritzen des zunächst rein amorphen Fadens stattfindet. Diese Unterschiede verwischen sich völlig in gerecktem Zustand. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Schärfe der Registrierung der Nullpunktsdurchgänge, anders als bei dem rein amorphen Styroflex, beim partiell kristallinen Polyurethan vermindert ist. Auch das ebenfalls kristallisierende Polyäthylen zeigt dies. Die Ursache hierfür ist darin zu vermuten, daß für die Innenteile und die äußere Haut dieser teilweise kristallisierenden Fäden radiale Unterschiede im Kristallinitätsgrad bzw. Orientierungsgrad und damit in der Schallgeschwindigkeit auftreten. Auf diese Weise bleibt der Schwingungszustand nicht rein axial, sondern es findet eine Krümmung der Wellenfläche statt.

Die Untersuchungen sind Thema einer Diplomarbeit (W. Dick). Einzelheiten, insbesondere das Apparative, werden in Kürze mitgeteilt.

Tabelle

Substanz	$c^2 \cdot 10^{-10}$	Mittlerer Fehler	Dämpfung Neper/cm
Stahl	25,95	0,3%	nicht meßbar
Manganin	15,36	0,3%	
Cu (weich)	14,72	0,5%	
Cu (hart)	14,80	0,2%	
Polyäthylen	0,472	1,5%	0,23
Styroflex (Polystyrol, gereckt)	3,70	0,3%	0,0008
Polyurethan, ungereckt, 4 Monate gelagert	1,97	2,0%	0,005
Polyurethan, gereckt, 4 Monate gelagert	5,13	2,0%	
Polyurethan, ungereckt, frisch	1,85	3,5%	0,0022
Polyurethan, gereckt, frisch	5,15	1,5%	0,0020

Aus den Laboratorien der Firma Kalle & Co., A.-G., Wiesbaden-Biebrich

Das Grenzflächenverhalten von Carboxymethylcellulose an Baumwolle

Von J. Stawitz, W. Klaus und H. Krämer

(Eingegangen am 29. Juni 1955)

Über das Verhalten von Carboxymethylcellulose an der Grenzfläche Baumwolle/Wasser, welches für die Theorie des Waschprozesses von großem Interesse ist, liegen bereits Untersuchungen vor, die aber zu widersprechenden Ergebnissen führten (1) (2). Wir haben deshalb diese Frage erneut geprüft, indem wir eine radioaktiv markierte Carboxymethylcellulose verwendeten, welche die erforderliche exakte analytische Bestimmungsmöglichkeit bot.

Das aktive Präparat wurde hergestellt, indem Buchenholzzellstoff mit 1—^{14}C Bromessigsäure verätherт wurde, so daß wir eine Carboxymethylcellulose mit einer spezifischen Aktivität von 0,075 mC/g erhielten.

Mit diesem Präparat stellten wir Lösungen verschiedener Konzentrationen im Bereich von 0,00005% bis 0,025% her. Durch Eindampfen von jeweils 2,0 ccm auf Aluminiumplättchen nach einem speziellen Verfahren war es möglich, zur Messung der Strahlungsintensität geeignete, gleichmäßige Carboxymethylcellulose-Schichten zu erzeugen. Da die Schichtdicke in allen Fällen so gering war, daß das cm²-Gewicht unter 0,1 mg lag, konnte eine Eigenadsorption nahezu vermieden werden. Wie die Eichkurve zeigte, war die Strahlungsintensität der Präparate in dem untersuchten Bereich der Lösungskonzentration praktisch direkt proportional. Der durchschnittliche mittlere Fehler der Konzentrationsbestimmung war bei unserer Versuchsweise 1,8%, was für die vorliegende Aufgabenstellung als ausreichende Genauigkeit anzusehen ist. Zum Auszählen benutzten wir ein Methanzählrohr (Flow-Counter).

Bei den Adsorptionsversuchen ließen wir Lösungen mit 0,02% Carboxymethylcellulose in destilliertem Wasser 1 Stunde lang bei 24° C unter Rühren auf Baumwolle einwirken. Als Flottenverhältnis wählten wir 1 : 50. Die auf 1 mm Länge geschnittenen Baumwollfasern waren vor dem Versuch mit 2%iger Natronlauge unter Stickstoff ausgekocht und anschließend mit Lösungsmitteln extrahiert worden.

Wir fanden bei der Prüfung der Filtrate, daß die Konzentration der Carboxymethylcellulose-Lösung durch den Kontakt mit der Baumwolle nicht vermindert wird. Eine Adsorption kann also nicht in der Größenordnung stattgefunden haben, wie sie in der Literatur (1) beschrieben wird. Sie kann selbst unter Berücksichtigung des nichtlösenden Raumes der Baumwolle — wenn überhaupt vorhanden — nur sehr gering sein. Wiederholtes Anschlämmen der Fasern und Untersuchung der Filtrate ergab ebenfalls, daß keine Anreicherung der Carboxymethylcellulose an der Baumwolle stattfindet. Die Abnahme der Aktivität des Filterrückstandes erfolgte ohne Verzögerung, genau entsprechend der Verdünnung durch das zugesetzte Wasser.

Ferner wurden die Fasern nach gründlichem Ausspülen in einer solchen Schichtdicke geprüft, daß bei gegebener Oberfläche ein Rückschluß auf den Carboxymethylcellulose-Gehalt möglich war. Es ergab sich, daß sehr kleine Carboxymethylcellulose-Mengen in der Größenordnung von einigen Gamma pro Gramm Faser hartnäckig festgehalten werden, wofür noch eine nähere Erklärung fehlt.

Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich selbst eine monomolekulare Bedeckung der Baumwollfasern durch Carboxymethylcellulose ausschließen.

Wir werden über die Versuche im einzelnen berichten und sie auf andere Grenzflächen ausdehnen.

Literatur

1) Bartholomé, E. und K. F. Buschmann, Melliand-Textilber. **30**, 249 (1949).

2) Stüpel, H. und E. Rohrer, Fette — Seifen — Anstrichmittel, **56**, 588 (1954).

Tagungsberichte

Bericht über die interne Arbeitssitzung des Ausschusses „Rheologie“ der VDI-Fachgruppe Verfahrenstechnik in Bad Homburg v. d. H. am 7. 3. 1955

Von U. Rost (Göttingen)

(Eingegangen am 5. Mai 1955)

Nachdem die Deutsche Rheologenvereinigung ihre Tätigkeit aufgenommen und die Aufgabe übernommen hat, die in den Arbeitssitzungen des Ausschusses „Rheologie“ erzielten Ergebnisse der breiteren Öffentlichkeit bekannt zu machen, konnte der Ausschuß in diesem Jahr erstmalig wieder im engen Kreise seiner Mitglieder bzw. deren Vertreter tagen.

Das Hauptanliegen des Ausschusses ist es, zu einer Begriffsklärung und -vereinheitlichung auf dem Gebiete der Rheologie zu kommen. Der ganze Vormittag der Tagung war daher der Diskussion der Frage gewidmet, ob der **Begriff der Viskosität** auch bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten sinnvoll ist. Der Diskussionsleiter, Herr Schultz-Grunow, vertrat die Ansicht, daß die Verwendung der durch den Newtonschen Ansatz $\tau = \eta \frac{du}{dy}$ Viskosität definierten η nur auf Newtonsche Flüssigkeiten beschränkt bleiben sollte. Da bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten die Viskosität keine Konstante mehr ist, sondern von der Schergeschwindigkeit bzw. der Schubspannung abhängt, sei sie in diesem Falle rein formaler Natur ohne jeglichen physikalischen Hintergrund und aus diesem Grunde abzulehnen. Man sollte daher bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten immer nur von dem das Fließverhalten der Substanz eindeutig charakterisierenden Fließgesetz $\tau = f\left(\frac{du}{dy}\right)$ ausgehen.

Der größte Teil der Anwesenden war auf der anderen Seite der Meinung, daß auch bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten die Viskosität oder genauer gesagt die Viskositätsfunktion ein für die Praxis durchaus nützlicher Begriff ist, der sich vor allen Dingen bei viskosimetrischen Strukturuntersuchungen aufs Beste bewährt hat, und aus dem man darüber hinaus bei Hinzunahme der Definitionsgleichung ebenfalls das Fließverhalten einer Flüssigkeit genau entnehmen kann. Eine entsprechende Viskositätsdefinition läßt sich auch im dreidimensionalen Falle durchführen; nur erhält man dann als Viskosität eine tensorielle Größe.

Konnte man sich auch über die Verwendung des Viskositätsbegriffes nicht einigen, so wurden doch auf der anderen Seite die bisher zur Klassifizierung der Flüssigkeiten eingeführten Unterbegriffe der Viskosität, wie Strukturviskosität, Dilatanz und Rheopexie, einmütig abgelehnt. Eine Klassifizierung kann sich nicht allein auf die rein äußerliche Form der Fließkurven stützen, sondern kann erst dann vorgenommen werden, wenn man die physikalischen Ursachen für die Besonderheiten des Fließverhaltens kennt und die Definition der Klassen eindeutig diesen verschiedenen Ursachen zuordnen kann. Bisher ist nur eine einwandfreie Unterteilung der Flüssigkeiten in Newtonsche und nicht-Newtonsche Flüssigkeiten möglich. Nach der Eyringschen Theorie ist, wie Herr Schultz-Grunow erklärte, eine Flüssigkeit dann eine Newtonsche Flüssigkeit, wenn das Fließen in ihr keine Strukturänderungen hervorruft und wenn die Arbeit, die an den in ihr enthaltenen Fließeinheiten von der Schubkraft geleistet wird, klein ist gegenüber der mittleren thermischen Energie dieser Fließeinheiten.

Sodann kam Herr Schultz-Grunow auf den Riwlinschen Ansatz für die Dissipationsfunktion $\Phi = -4\eta K_2 + 6\eta' K_3$ (K_1, K_2, K_3 = Invarianten des Deformationsgeschwindigkeitstensors; $K_1 = 0$, da die Flüssigkeit inkompressibel ist) zu sprechen. Er erklärte, daß ein solcher Ansatz nicht vernünftig sei, da er Fälle in sich schließe, die mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Widerspruch stehen.

Schließlich unterzog er noch die von J. Pawlowski (Kolloid-Z. **138**, 6, 1954) aufgestellte, auf der vorjährigen Tagung des Ausschusses vorgetragene Erweiterung des Helmholtzschen Prinzips auf das stationäre Fließen nicht-Newtonscher Flüssigkeiten einer eingehenden Kritik, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen zu werden braucht, da Herr Schultz-Grunow seine Ansicht zu diesem Problem in einer Arbeit in dieser Zeitschrift inzwischen veröffentlicht hat (Kolloid-Z. **141**, 173, 1955).

Der Obmann des Ausschusses, Herr Kroepelin, hatte zur Tagung drei Gäste eingeladen, die am Nachmittag Vorträge hielten. Im Rest des Berichtes sollen nun die Inhalte dieser drei Vorträge kurz skizziert werden.

H. Oberst-Braunschweig: **Experimentelle Methoden zur Ermittlung der dynamisch-elastischen Moduln und der inneren Dämpfung von Hochpolymeren.**

Zur Erforschung der elastischen Eigenschaften hochpolymerer Substanzen werden in neuerer Zeit neben statischen auch dynamische Untersuchungsmethoden erfolgreich verwandt. Man ermittelt dabei die dynamisch-elastischen Moduln und die Dämpfungen der Stoffe in Abhängigkeit von der Frequenz und der Temperatur. Aus den Ergebnissen lassen sich unter Zugrundelegung von gewissen Modellvorstellungen (Zusammenschaltung von Maxwell- oder Voigt-Kelvin-Modellen) Schlüsse auf die molekularen Prozesse ziehen, die für das Relaxations- und das Retardationsverhalten der Substanzen verantwortlich sind.

Die Beträge der Moduln ändern sich im gummielastischen Bereich der Substanzen in ihren Dispersionsgebieten oft um mehrere Zehnerpotenzen. Das Gleiche gilt auch von den Dämpfungen, die in diesen Gebieten Maxima durchlaufen. Da die Dispersionsgebiete oft mehrere Zehnerpotenzen der Frequenz überdecken, ergibt sich die Forderung, diese Größen in sehr großen Frequenz- und Temperaturbereichen mit gleichbleibender Genauigkeit zu messen. Dabei müssen noch, um die Größe der verschiedenen Moduln und Dämpfungen zu bestimmen, Messungen bei verschiedenen Verformungsarten (Schub, Dehnung, Kompression) vorgenommen werden. Diese Aufgabe läßt sich nun nicht mit einem einzigen

Meßverfahren durchführen, sondern man braucht dazu eine ganze Anzahl von Methoden, über die der Vortragende im Einzelnen berichtete.

Bei allen diesen Verfahren, die unter der Leitung des Vortragenden in der Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt entwickelt wurden, werden die Stoffproben zu Schwingungen angeregt, deren Amplituden klein gehalten sind, um nichtlineare Effekte von vornherein auszuschalten. Die Schwingungserzeugung und -messung erfolgt mit elektromechanischen oder -akustischen Wandlern.

Der dynamische Elastizitätsmodul kann durch Dehn- oder Biegewellen auf dünnen Streifen aus dem zu untersuchenden Material ermittelt werden. Bei kleinen Dämpfungen kann dieses aus den abklingenden Eigenschwingungen oder den Resonanzen stehender Wellen erfolgen. Bei großen Dämpfungen, bei denen sich keine Resonanzen mehr ausbilden, werden sowohl die Wellenlänge als auch die Amplitudenabnahme längs der Probe gemessen. Das Verfahren ist nur bis zu einer Frequenz von 10^4Hz durchführbar, da sich die Proben ohne Änderung ihrer Struktur nicht beliebig dünn herstellen lassen. Um den Modul bei plastischen Stoffen zu ermitteln, trägt man Schichten des Materials auf dünne Bleche auf und untersucht deren Schwingungen.

Der dynamische Torsionsmodul kann in ähnlicher Weise aus Torsionsschwingungen bestimmt werden.

Es ist dagegen sehr schwierig, den Longitudinalwellen- oder den Kompressionsmodul bei niedrigen Frequenzen zu messen. Dagegen ist eine Messung des Longitudinalwellenmoduls mit Hilfe von Dickenschwingungen plattenförmiger Proben im Frequenzbereich 5.10^4 bis 2.10^5 Hz und oberhalb von 2.10^5 Hz durch Durchstrahlung der Platten mit Ultraschallimpulsen gut durchzuführen. Beim ersten Verfahren werden die Schwingungsamplituden elektrostatisch gemessen, beim zweiten die Phasenverschiebung und Amplitudenabnahme am Orte des Schallempfängers beim Einbringen der Platte in das Schallstrahlbündel.

Zum Schluß ging der Vortragende noch auf einige mit diesen Methoden an nichtweichgemachten hochpolymeren Substanzen erzielte Meßergebnisse ein. Aus ihnen können die Relaxations- bzw. die Retardationsspektren der Stoffe abgeleitet und aus diesen Schlüsse auf die Aktivierungsenergien der relaxierenden Mechanismen im gummielastischen Bereich gezogen werden. Ganz deutlich zeigt es sich, daß das Dispersionsverhalten von der Art der mechanischen Beanspruchung abhängt.

Eine genaue Beschreibung der einzelnen Verfahren, der mit ihnen erzielten Meßergebnisse und der daraus gezogenen Schlüsse findet sich in einem in dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatz von G. W. Becker (Kolloid-Z. **140,** S. 1, 1955) und in einem ebenfalls in dieser Zeitschrift in Kürze erscheinenden Aufsatz von J. Koppelmann.

In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß die Auswertungsverfahren wegen der dabei benutzten Modellvorstellungen nur bei isotrop aufgebauten Stoffen angewandt werden dürfen.

W. Stieß-Konstanz: **Über Auspreßversuche mit Ziegeleiton und ihre Auswertung zur Erlangung von weitgehend geräteunabhängigen Stoffkonstanten.**

Die Berechnung von Schneckenstrangpressen setzt eine Kenntnis der plastischen Eigenschaften der zu verarbeitenden Tone voraus. Die bisherigen Meßverfahren liefern dafür nur geräteabhängige, also rein konventionelle Werte. Der Vortragende schlägt daher eine Materialprüfung mit einer Kolbenstrangpresse vor, die diesen Nachteil nicht besitzen soll. Hierbei wird das Material mit Hilfe eines Kolbens aus einem Zylinder durch ein Mundstück ausgepreßt.

Aus Fließbildern von H. Unckel schließt der Vortragende, daß die Bewegung des Tons im Zylinder bis kurz vor dem Mundstück ohne Formänderung pfropfenartig vonstatten geht, und daß die ganze Verformung kurz vor dem Mundstück stattfindet. Bei Annahme des Coulombschen Gesetzes für die Wandreibung fällt der Druck im Zylinder bis zur Verformungszone exponentiell ab. Durch Extrapolation bis zum Mundstück wird der Auspreßdruck p_a ermittelt. Die aus Versuchen an Strangpressen mit verschiedenen Durchmessern und Mundstücken ermittelten Reibungskoeffizienten μ sind wesentlich kleiner als diejenigen, die man aus Reibungsmessungen auf einer ebenen Platte gleicher Rauhigkeit bekommt. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf die Rolle ziehen, die das Porenwasser im Ton spielt. Nimmt man an, daß der Verformungsvorgang vor dem Mundstück sich reibungsfrei abspielt, so ergibt sich aus der Theorie eine Proportionalität zwischen p_a und $ln \frac{F}{f}$ (F = Querschnitt des Zylinders, f = Querschnitt der Mundstücksöffnung). Ein solcher Zusammenhang wurde nun auch bei den Versuchen tatsächlich gefunden. Der Proportionalitätsfaktor k_v, die sogenannte Verformungsfestigkeit, kann daher nach Meinung des Vortragenden als Materialkonstante angesehen werden. Sie wird allerdings mit zunehmendem Durchmesser der Presse kleiner und mit steigender Auspreßgeschwindigkeit größer.

Bei Auswertung von Messungen von H. Unckel zeigte es sich, daß man auch beim Auspressen von Wachsen dieselben Gesetzmäßigkeiten für μ und k_v wie bei den Versuchen mit Tonen erhält, daß also das Verfahren auch bei nichtkeramischen Substanzen verwendbar ist.

Bei Versuchen an Tonen mit verschiedenen Wassergehalten wurde festgestellt, daß zwischen der Verformungsfestigkeit k_v und der Plastizität nach Pfefferkorn ein eindeutiger Zusammenhang besteht, so daß der zeitraubende Auspreßversuch durch eine Wassergehaltsbestimmung und Plastizitätsmessung nach Pfefferkorn ersetzt werden kann.

In der Diskussion wurde festgestellt, daß die Kolbenstrangpresse sich nicht als Plastometer eignet. Die mit ihr ermittelbare Verformungsfestigkeit k_v ist nämlich, wie es die Versuche zeigten, keine Stoffkonstante, sondern hängt vom Gerät und von der Versuchsdurchführung (Durchmesser der Presse, Preßgeschwindigkeit) ab. Der Fließvorgang ist zu kompliziert, um aus ihm reine Materialkonstanten ableiten zu können. Das Meßverfahren läßt sich nur bei solchen Stoffen anwenden, die ein Propfenfließen zeigen, also zum Beispiel nicht bei Kunststoffen.

S. Peter-Hannover: **Über ein Absolut-Viskosimeter vom Couette-Typ von hoher Meßgenauigkeit.**

Bei vielen nicht-Newtonschen Flüssigkeiten treten unter der Wirkung von Schubspannungen Ausrichtungseffekte oder andere Strukturänderungen auf, die eine gewisse Zeit benötigen. Es kann nun vorkommen, daß diese Zeit nicht mehr klein ist gegenüber der von der Kapillarlänge abhängigen Aufenthaltsdauer der Flüssigkeit in einem Kapillarviskosimeter. Dann läßt sich eine Viskositätsmessung in einem solchen Gerät nicht mehr durchführen. Aus diesem Grunde erscheint es zweckmäßig, zur Viskositätsmessung von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten Rotationsviskosimeter zu verwenden. In diesen kann nämlich die Meßflüssigkeit vor der Messung beliebig

ange einer konstanten Scherung unterworfen werden. Um ohne umständliche Auswertungsmethoden aus den Messungen das Fließgesetz, also die Beziehung zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit, ermitteln zu können, müssen die Radien der koaxialen Zylinder sehr groß gegenüber der Breite des zwischen ihnen sich befindenden Spaltes sein.

Bei der Konstruktion seines Viskosimeters ging der Vortragende davon aus, daß die Meßflüssigkeit schnell und bequem auszuwechseln sein soll, und daß sie mit den Lagern der Meßzylinder nicht in Berührung komm darf, wenn man eine hohe Meßgenauigkeit erzielen will. Es wurde daher ein nach unten abgeschlossenes kreisringförmiges Meßgefäß verwandt, in das von oben her die beiden ringförmigen Meßzylinder eintauchen. Durch Differenzbildung von Messungen bei verschiedenen Eintauchtiefen lassen sich die Randeffekte eliminieren. Während die als Hohlwelle ausgeführte Achse des äußeren Zylinders in zwei Präzisionskugellagern außen an einem Halterohr gelagert ist, wird die Achse des Innenzylinders, der an einem Kupfer-Berylliumbronze-Band aufgehängt ist, im Innern des Halterohres mit Hilfe von zwei Widia-Ringlagern geführt. Der Außenzylinder wird durch ein Friktionsgetriebe mit einer variablen Rotationsgeschwindigkeit angetrieben, die durch eine automatisch lichtelektrisch gesteuerte Zähl- und Stoppvorrichtung ermittelt wird. Das von der Flüssigkeit auf den Innenzylinder ausgeübte Drehmoment kann aus dem Torsionswinkel des Bronzebandes bestimmt werden oder aber aus der Größe des durch Gewichte zur Aufhebung des Drehmomentes von außen anzubringenden Gegendrehmomentes.

Mit einem so konstruierten Viskosimeter, dessen Zylinderradien 50,746 mm und 49,749 mm betragen, läßt sich nach Aussage des Vortragenden eine Meßgenauigkeit von $\pm$ 0,2% erzielen. Diese Aussage ergab sich aus Viskositätsmessungen an Wasser. Eine Erörterung der hierbei erhaltenen Meßreihen und von Messungen an Bentonit-Suspensionen bildete den Schluß des Vortrages.

In der Diskussion wurde die angegebene Meßgenauigkeit einer Kritik unterzogen. Die Fehler der einzelnen Meßpunkte der Wasser-Viskositätsmessungen überschreiten oft wesentlich die angegebenen Fehlerschranken. Wie der Vortragende erklärte, handelt es sich bei den $\pm$ 0,2% um den wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes. Hierauf wurde schließlich eingewendet, daß die Zahl der Messungen zu gering sei, um mit genügender statistischer Sicherheit diesen Wert zu bestimmen.

Bericht über einige auf der Frühjahrstagung der Physikalischen Gesellschaft Hessen-Mittelrhein in Bad Nauheim am 29. und 30. April 1955 gehaltenen Vorträge

Von Ad. Engelter (Marburg/L.)

(Eingegangen am 1. Juni 1955)

Czerny, M.-Frankfurt/M. **Über das Grenzgebiet der elektrischen Mikrowellen und des langwelligen Ultrarots.** (Zusammenfassender Bericht).

Nach den Ausführungen des Vortragenden ist der Übergang zwischen elektrisch erzeugten Mikrowellen und dem langwelligen Infrarot auf drei verschiedene Arten vollzogen worden; einmal vor etwa dreißig Jahren durch Erregung von Mikrodipolen zu gedämpften Schwingungen, dann vor einigen Jahren durch Oberwellenaussiebung von ungedämpften Magnetron- und Clystronschwingungen, die eine äußerst genaue Frequenzmessung erlauben, und neuerdings von der optischen Seite her durch Filterung der Strahlung von Spezial-Hg-Dampflampen. Mit den beiden letztgenannten Methoden lassen sich Energien herstellen, die quantitative Messungen ermöglichen, doch steht der Nachweis der Infrarotstrahlung mit elektromagnetischen Empfängern noch aus.

Lueg, H. und H. K. Ruppersberg-Saarbrücken. **Eine Methode zur Bestimmung der komplexen Dielektrizitätskonstanten kleinster Stoffmengen (0,1 m^3 Flüssigkeiten oder feste Körper) für Wellenlängen von 10 bis 100 cm (3000 bis 300 MHz).**

Die von H. Lueg vorgetragene Meßmethode beruht auf der Verwendung einer T-förmigen Verbindung von Koaxialleitungen, deren Transformationseigenschaften derart ausgenutzt werden, daß sich die Meßprobe — z. B. ein Tropfen Flüssigkeit zwischen der Stirnfläche des Innenleiters und einer parallelen Gegenfläche — an einer Stelle maximaler Feldstärke befindet und die Impedanzänderungen mit reellem Übersetzungsverhältnis auf eine Meßleitung übertragen werden. Im genannten Wellenbereich treten Fehler von etwa 1% für ε und etwa 5% für tg δ auf. tg δ kann herab bis zu etwa 10^{-2} bestimmt werden.

Dänzer, H. und R. Wolff-Frankfurt/M., **Ein mechanisches Modell zur Demonstration der Blochschen Theorie der Elektronen- und Kernresonanz — mit Experimenten.**

Das von H. Dänzer vorgeführte mechanische Modell besteht aus einem oberhalb des Schwerpunktes aufgehängten Kreisel mit konstanter Tourenzahl, der durch eine radial angreifende Zugkraft zu Präzessionen angeregt werden kann. Die Angriffsrichtung dreht sich mit kontinuierlich einstellbarer Umlaufsfrequenz um die Kreiselachse. Ist die Präzessionsfrequenz gleich der Umlaufsfrequenz der Zugkraft, so treten Resonanzerscheinungen wie bei der Kernresonanz auf, die sich in ähnlichen Amplituden- und Phasenänderungen äußern. Die bei der Elektronen- und Kernresonanz auftretenden Relaxationserscheinungen werden hier durch Kreiselmasse und Lagerreibung nachgebildet.

Müller-Warmuth, W.-Frankfurt/M., **Eine Substitutionsmethode zur Messung des reellen und imaginären Teiles der magnetischen Suszeptibilität bei der Elektronenresonanz.**

Es wird eine Substitutionsmeßbrücke (Doppel-T-Meßbrücke im KW- und UKW-Bereich) beschrieben, die aus R- und L-Messungen die Bestimmung von Imaginär- und Realteil der komplexen Suszeptibilität gestattet. Durch Vorverstimmung des Real- oder Imaginärteil-Abgleichs soll die Brücke nur für die jeweilige Veränderung empfindlich sein, so daß die

oszillographisch registrierte Ausgangsspannung der Änderung der entspr. Komponente der Suszeptibilität direkt proportional ist.

Wolff, W.-Frankfurt/M. **Eine neue Methode zur Messung des Paramagnetismus von Gasen.**

Die ponderomotorischen Kräfte auf die Moleküle im inhomogenen magnetischen Feld werden wie bei der Kundtschen Steighöhenmethode zur Bestimmung der Suszeptibilität gemessen. In einem auf akustische Resonanz mit der Meßfrequenz abgestimmten Glasrohr befindet sich das Gas, in dem durch die Erregung durch das magnetische Wechselfeld Druckschwankungen erzeugt werden, deren mittels Mikrophon abgenommene Amplitude unter Berücksichtigung der Viskosität ein Maß für die Suszeptibilität darstellt. Genauigkeit: etwa 10%.

Müller, F. H.-Marburg. **Gasdurchlässigkeit von Hochpolymeren.**

Eine echte Diffusion des Gases im hochpolymeren Material (durch Platzwechsel) ist wegen der Abhängigkeit von der Natur des betr. Gases und des Hochpolymeren statt eines Durchströmens durch Löcher oder Spalten anzunehmen. Der Zusammenhang zwischen den Permeationskoeffizienten und dem Diffusionskoeffizienten wird über die Löslichkeit vermittelt. Abweichungen vom linearen Konzentrationsgefälle im Innern des Materials lassen sich im wesentlichen als Einfluß des Chemischen Potentials, der Nichtidealität der Mischung, erklären. Bei Messungen der Temperaturabhängigkeit treten bei Unterschreiten der Erweichungstemperatur und bei Kristallisation charakteristische Anomalien auf. Die beschriebene Meßapparatur besteht aus zwei selbstregistrierenden elektronischen Mikrowaagen, die die durch eine Folie tretende Wasserdampfmenge (Permeation) bzw. die Gewichtszunahme einer Folie (Quellung) mit einer Empfindlichkeit von 10^{-7} g zu registrieren erlauben.

Bücherbesprechungen

Dipole Moments (Dipolmomente). Von R. J. W. le Fèvre-Sidney. 3. Auflage (Methuen's Monographs on Physical Subjects). VIII, 140 Seiten mit 27 Abbildungen (London 1953, Methuen & Co., Ltd.). Preis: geb. 8 s 6 d.

Nach dem Vorwort des Autors, der früher in London, jetzt in Sidney wirkt und selbst, vor allem zu strukturellen Problemen und Problemen der Assoziation vom Standpunkt der Dipoltheorie aus, in zahlreichen Arbeiten zur Entwicklung beigetragen hat, soll dies kleine Büchlein dazu helfen, gute und zweckmäßige Messungen von Dipolmomenten zu erzielen und diese zu interpretieren. Für Einzelheiten ist durch ausführliche Literaturhinweise weitere Orientierungsmöglichkeit geschaffen.

Dieser besonderen Zielsetzung entspricht es, wenn zunächst nach kurzer Theorie eingehend die Frage der Ermittlung von Dipolmomenten, insbesondere der zweckmäßigen Berücksichtigung der Atom- und Ultrarotpolarisation behandelt wird. Das zweite Kapitel gibt einige apparative Hinweise und die Diskussion der Extrapolationsformeln für verdünnte Lösungen, ausgehend von der Hedestrandschen. Erstaunlicherweise wird die Ermittlung von Dipolmomenten aus Molekularstrahlmessungen, Elektrostriktion und der Feldstärkeabhängigkeit der DK ebenfalls unter Meßmethoden angeführt, obwohl diese Methoden wohl prinzipiell möglich sind, aber praktisch nur grobe Abschätzungen liefern können. Andererseits sind mit vollem Recht die modernen und sehr präzisen Methoden der Ultrakurzwellenerwärmung, Mikrowellenabsorption und Mikrowellenspektroskopie eingeschlossen.

Das dritte Kapitel ist ausführlich den Lösungsmitteleffekten auf Dipolmomente gewidmet, wobei diese 15 Seiten einen vollständigen Querschnitt über sämtliche für diesen Effekt existierende Experimente und Überlegungen bringen. Im letzten Abschnitt schließlich, ergänzt durch einige Tabellen für die wichtigsten Momente, finden sich Hinweise zur Diskussion von Dipolmomenten im Zusamenhang mit der chemischen Struktur.

Das Buch sollte jedem Bearbeiter von dielektrischen Problemen im Zusammenhang mit der Struktur zum Nachschlagen zur Verfügung stehen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Cellulose and Cellulose Derivatives, Part I and II (Zellulose und Zellulose-Derivate, Teil I und II) Herausgegeben von E. Ott, H. M. Spurlin und M. W. Grafflin-Wilmington/Da. 2. verbesserte und erweiterte Auflage. Teil I: XVI, 509 Seiten mit zahlr. Abbildungen. Teil II: VIII, 1055 Seiten mit 91 Abbildungen. (New York 1954, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. je Dollar 12,—.

Die einzige Möglichkeit, heute umfassende Lehrbücher über auch nur bestimmte Teile der Chemie herauszubringen, scheint die zu sein, für jedes einzelne Kapitel einen geeigneten Fachmann als Autor zu gewinnen; nur auf diese Weise läßt sich der riesenhaft anwachsende Stoff noch bewältigen. In Amerika ist man diesen Weg schon lange gegangen, und auch der neue Ott folgt dem bewährten Prinzip. Nicht weniger als 43 prominente amerikanische Cellulosefachleute haben das Ihre zum Gelingen des Werkes beigesteuert. Nach bewährtem Muster wechseln Kapitel rein informatorischen Inhalts (der stellenweise zu einer reinen Aufzählung von Literaturstellen wird) mit fast durchwegs sehr lesenswerten allgemeineren Ausführungen, in denen bestimmte Problemkomplexe von höherer Warte aus diskutiert werden. Die Literatur ist im Durchschnitt bis etwa 1952 erfaßt, wenn auch manche, namentlich jüngere europäische Arbeiten erkenntnismäßig nicht ganz verarbeitet erscheinen. Druck und Ausstattung sind vorzüglich, die Druckfehler nicht allzu zahlreich. Im einzelnen enthalten die vorliegenden ersten zwei Bände: Der erste Band behandelt in einer Einleitung und vier Kapiteln das Vorkommen von Cellulose, die chemische Natur der Cellulose und ihrer Derivate, die Struktur und Eigenschaften von Cellulosefasern und die Eigenschaften der Cellulosebegleiter. Manchmal gelang es nicht ganz, den Wust der historischen Betrachtungen auf das unbedingt Nötige zu reduzieren, was mitunter leider auf Kosten neuerer Erkenntnisse geht. Beispielgebend für eine über der Materie stehende Darstellung scheint uns der — leider nur sehr kurze — Einleitungsabschnitt zum Kapitel IV zu sein.

Der zweite Band bringt zunächst die Herstellung von Cellulose aus ihren natürlichen Vorkommen, also die Zellstoffbereitung und die Aufarbeitung von Baumwolle und anderen pflanzlichen Fasern in knapper, aber sehr straffer und ziemlich vollstän

ger Darstellung, wenn wir auch heute in vieler nsicht schon wesentlich mehr wissen und neue rfahren existieren. Insbesondere ist manche „Proezeiung" aus diesem Band heute längst zur Tatche geworden (z. B. das Eindringen von Sulfatllstoffen in den Textilsektor). Nebenbei: nach ssischen offiziellen Quellen ist die Baumwollhresproduktion der Sowjetunion etwa 5mal grör als auf Seite 556 des Ott angeführt. Auch die rstellung des folgenden Kapitels über die Bleiche d Reinigung von Zellstoffen ist genügend, aber cht zu ausführlich, die verschiedenen Veredelungsrfahren werden — mit den oben gemachten Einränkungen — klar behandelt. Das Kapitel über e Papierzellstoffe ist etwas ausführlicher gehalm, bringt aber dafür eine Menge recht interessanter eoretischer Überlegungen. Im letzten Kapitel endh werden die Cellulosederivate besprochen. Nach ner allgemeinen, lesenswerten Einführung folgen e Beschreibungen der einzelnen Verbindungsklasn, die bei der Menge des vorliegenden Materials türlich äußerst knapp gehalten sind. Es ist hier f verhältnismäßig kleinem Raum erstaunlich viel formation untergebracht. Die Behandlung des offes ist nicht in allen Kapiteln gleich zeitgemäß, er man hat doch nur selten den Eindruck, eine ichtige Überarbeitung der ersten Ausgabe zu lesen. ntsprechend ihrer Wichtigkeit ist der Viskose ein gener Abschnitt gewidmet, in dem versucht wird, n ungeheuren Stoff wenigstens aufzuzählen.

J. Schurz (Graz)

Die Küpenfarbstoffe und ihre Verwendung in der Färberei und im Zeugdruck. Von Fr. Weiss-Wimassing und mit einem Beitrag von W. Reif-Wien. 371 Seiten mit 23 Abbildungen (Wien 1953, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 44,—.

Das vorliegende Werk vermittelt einen erschöpenden Überblick über den derzeitigen Stand der üpenfarbstoffe. Es umfaßt — neben dem einleitenn Abschnitt von W. Reif — etwa drei gleiche eile.

Der erste Teil beschreibt in ausführlichen Strukrformeltabellen die wichtigsten Küpenfarbstoffe, ach ihrer Konstitution gegliedert zusammen mit n Handelsnamen. Aus diesem weitverzweigten aterial werden in einem besonderen Abschnitt die eziehungen zwischen Konstitution und den Eigenhaften der Farbstoffe dargestellt. Hier findet man rallgemeinerungsfähige Erkenntnisse über Reduktion, Oxydation, faserschädigende Wirkung, Einfluß der Teilchengröße der Farbstoffe auf die Färbeigenschaften u. ä. anschaulich beschrieben.

Im zweiten Teil, über die Verwendung der Küpenrbstoffe, werden nicht nur alle gebräuchlichen ärbeverfahren und maschinellen Einrichtungen mit enauen Beispielen abgehandelt, sondern auch neue ethoden wie z. B. das Küpensäureverfahren oder as Färben im Metallbad eingehend beschrieben und re Bedeutung abgeschätzt. Das Gleiche gilt für den bschnitt über die Verwendung der Küpenfarbstoffe n Zeugdruck.

Der dritte Teil behandelt ebenso eingehend die ucoigosole und ihre Anwendung, wobei das Hauptewicht naturgemäß auf den Methoden der oxydaiven Entwicklung dieser Leukoester liegt.

Ein Anhang über die Verwendung der Schwefelrbstoffe bildet den Abschluß.

Man merkt auf jeder Seite, daß das Buch vom erahrenen Fachmann geschrieben ist. Stets wird auf esonderheiten, Vorteile und Unzulänglichkeiten der inzelnen Farbstoffe und Färbemethoden hingewieen. Bei der rasch ansteigenden Bedeutung der Küpenfarbstoffe wird kein Chemiker, der auf dem Gebiet der Färberei und des Zeugdruckes tätig ist, auf dieses Buch verzichten können.

Der einleitende theoretische Abschnitt hält allerdings nicht das gleiche Niveau. Neben unnötigen Wiederholungen der Grundtypen der Küpenfarbstoffe werden recht vage theoretische Vorstellungen vermittelt, die zudem noch mit Fehlern (z. B. Verwechslung von Tautomerie und Mesomerie S. 36) behaftet sind. Der Hauptteil ist jedoch so inhaltsreich, daß der Wert des Buches damit nicht gemindert wird.

S. Hünig (Marburg/L.)

Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Von W. Brügel-Ludwigshafen (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62) XII, 366 Seiten mit 140 Abb. (Darmstadt 1954, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff). Preis: geb. DM 49,—.

Nachdem nun auch in Deutschland die Ultrarotspektroskopie stark im Anwachsen ist, wurde das Bedürfnis nach einer einführenden, aber doch ausführlichen Darstellung der Ultrarotspektroskopie immer stärker. Diese Aufgabe hat der Verfasser mit der vorliegenden „Einführung in die Ultrarotspektroskopie" ausgezeichnet gelöst.

Im 1. Teil „Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren" wird auf die Grundlagen der theoretischen Betrachtung der Rotations-, Schwingungs- und Rotationsschwingungsspektren eingegangen. Auch werden die Symmetrieeigenschaften von Molekülen und die sich daraus ergebenden Folgerungen für die Ultrarotspektren beschrieben.

Der 2. Teil „Apparative Ausrüstung und präparative Technik" behandelt zuerst die wichtigsten Teile eines Ultrarotspektrographen, wie Strahlungsquellen, Monochromatoren, Strahlungsempfänger usw. Dann folgt eine Beschreibung aller heute im Handel befindlichen Ultrarotspektrographen mit den gebräuchlichen und bewährten Zubehörteilen. Weiterhin werden die Ultrarotgeräte ohne spektrale Zerlegung beschrieben, die hauptsächlich zu Zwecken der Betriebskontrolle vor allem in der technischen Gasanalyse verwendet werden und von denen der URAS der BASF der Hauptvertreter ist. Auch der Präparation der Proben und der Meßtechnik ist ein größeres Kapitel gewidmet. Vor allem die KBr-Preßmethode nach Schiedt ist äußerst wertvoll, da sie mit 1 mg und weniger Substanz ohne Eigenabsorption des Lösungsmittels ein gutes UR-Spektrum ergibt.

Der 3. Teil „Methoden der praktischen Ultrarotspektroskopie" geht sowohl auf die Konstitutionsaufklärung durch die UR-Spektroskopie mittels charakteristischen Frequenzen, als auch auf die Reinheitsprüfung und Bestimmung von Mischungen durch qualitative und quantitative Analysen einschließlich der Fehlerbetrachtungen ein. Ergänzend werden Reflexions- und Polarisationsmessungen behandelt.

Im 4. Teil „Ergebnisse und Anwendungen" werden zuerst die charakteristischen Ultrarotfrequenzen wichtiger Bindungsgruppen im Molekül behandelt. Es folgen Ultrarotspektren von ausgewählten, einfachen Molekülen mit den Zuordnungen und Molekülkonstanten und dann ein Substanzverzeichnis mit Hinweisen auf die Ultrarotarbeiten in der Literatur. Besondere Beachtung finden anschließend die hochmolekularen Substanzen, vor allem Kunststoffe, da gerade für dieses Gebiet in der Industrie die Ultrarotspektroskopie sehr stark verwendet wird. Auch die Anwendung auf anorganische Substanzen wird kurz behandelt.

Ein Literaturverzeichnis mit über 600 Zitaten beschließt dieses wertvolle Buch, das für jeden, der sich mit der Ultrarotspektroskopie beschäftigen will, ein ausgezeichneter Führer in dieses moderne und zukunftsreiche Forschungsgebiet ist. Aber auch für alle, die schon mit der Materie vertraut sind, ist es ein Nachschlagewerk nach dem neuesten Entwicklungsstand.

G. Raupp (Freiburg/Überlingen)

Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. Von Fr. Löwe-Jena. 6. Auflage (Technische Fortschrittsberichte, Band 6). XX, 364 Seiten mit 141 Abbildungen und 4 Spektraltafeln (Dresden und Leipzig 1954, Verlag Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 12.50.

Das vorliegende Buch stellt den Band 6 der „Technischen Fortschrittsberichte", herausgegeben von dem leider kürzlich verstorbenen B. Rassow, dar. Als Nachschlagebuch und Standardanleitung für optische Messungen ist es seit langem bekannt. Der Umfang hat bis zur vorliegenden 6. Auflage durch die dauernde Bereicherung des Bestandes an hochwertigen Geräten für spektrochemische Analyse, Kolorimetrie und Refraktometrie laufend zugenommen. Beim Durchblättern stellt man fest, daß von allen diesen Geräten die neuesten Konstruktionen erfaßt und besprochen werden, daß Ergänzungen in den Tabellen für praktische Auswertung vorgenommen worden sind, daß weiterhin eine sehr ausführliche Auswahl aus der einschlägigen Fachliteratur, die Angaben bis in die letzte Zeit erfaßt zur weiteren Orientierung existiert.

Der praktische Wert des Löweschen Buches „Optische Messungen" im Labor steht seit langem fest und bleibt auch mit dieser Neuauflage erhalten.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Aktivierte Kohlen (Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen in der Technik). Von H. Kunowski. 41 Seiten mit mehreren Abbildungen. (Garmisch-Partenkirchen 1954, Fachliteratur-Ermittlungs- und Berichtsdienst für Industrie und Forschung). Preis: brosch. DM 24,—.

Der Bericht ist im wesentlichen ein gedrängter Auszug aus der umfangreichen Spezialliteratur über die Verfahren der Herstellung von Aktivkohlen, ihre Eigenschaften und Verwendung in der chemischen Technik und anscheinend als Führer für solche Techniker gedacht, die sich schnell über das Wesentliche in dem heute zu beträchtlichem Umfang angewachsenen Gebiet der Adsorptionstechnik orientieren wollen. Hierzu dient auch die nahezu ein Viertel des ganzen Berichtes ausmachende Zusammenstellung von Einzelveröffentlichungen und bereits erschienenen Büchern, deren Lektüre sich von demjenigen, der tiefer in dieses Gebiet eindringen will, nicht umgehen lassen wird.

K. Bratzler (Frankfurt/M.)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von P. Karrer-Zürich. 12. Auflage. XX, 949 Seiten mit 6 Abbildungen und 1 Tafel. (Stuttgart 1954, Georg Thieme Verlag). Preis: geb. DM 59.70.

Das vorliegende Lehrbuch, von dem Übersetzungen ins Englische, Französische, Italienische und Spanische vorliegen und eine ins Japanische in Vorbereitung ist, hat seinen festen Standardplatz im Rahmen der chemischen Lehrbuch-Literatur. So erübrigt sich eine wiederholte ausführliche Würdigung. In der neuen, 12. Auflage wurde, und zwar ohne Vermehrung des Umfanges, der Inhalt weiter dem neuesten Stand der Erkenntnisse angepaßt. Besonders der in den letzten Jahren weiter angewachsenen Forschung auf dem Gebiet biologischer und physiologischer wichtiger Substanzen, den künstlichen Farbstoffen und Zwischenprodukten war hierbei Rechnung zu tragen. Außerdem wurde — auf moderner, elektronentheoretischer Grundlage — die Behandlung der Reaktionsmechanismen ausführlicher gestaltet. Es dürfte demgegenüber kein wesentlicher Verlust sein, wenn im Hinblick auf Erhaltung des bisherigen Umfangs einige Tabellen weggefallen sind.

Dieses Buch, zunächst für den Studierenden geschrieben, stellt auch für den Nicht-Chemiker, sofern er organische chemische Tatsachen bei seiner Forschung benötigt, z. B. für den Physiker, der sich mit Zusammenhängen von Molekülbau und Struktur beschäftigt, ein modernes, zuverlässiges und unentbehrliches Nachschlagewerk dar. Der Verlag sorgte für vorzügliche Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Die Biochemie der Viren. Von G. Schramm-Tübingen (Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 5). VIII, 276 Seiten mit 67 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 36,—.

Das weit in Human- und Veterinärmedizin, Phytopathologie, Entomologie und Mikrobiologie bis in Biochemie und Biophysik sich erstreckende Forschungsgebiet der Viren ist noch in lebhafter Aufwärtsentwicklung, die es einem in einem Randgebiete tätigen Forscher, und so auch dem Kolloidchemiker, ziemlich erschwert, zu eigenen Urteilen zu kommen. Er wird daher dankbar sein, in diesem nach stofflicher Begrenzung und prägnanter Fassung gleich gelungenen Überblick durch einen auf dem Gebiete selber tätigen Forscher eine Einführung zu bekommen, welche ausgezeichnete Querverbindungen zwischen den vielen beteiligten Fachrichtungen gestattet. Nicht nur von der Kolloidchemie entwickelte Methoden sind es, welche als Kriterien für den Identitätsnachweis der eine Größe unter 300 mμ aufweisenden Agentien dienen; aber wesentliche Ergebnisse zur besseren Kenntnis der Viruskörper hat auch die Kolloidik beigesteuert. So werden im allgemeinen Teile, der mit einer Übersicht der Virusarten, ihrem quantitativen Nachweise und ihrer Reindarstellung beginnt, auch solche Fragen, wie Ultrafiltration, elektronenmikroskopische Ausmessung, Ultrazentrifugation, Bestimmung von Sedimentations- und Diffusionskonstanten, Hydratation, Viskosität, Strömungsdoppelbrechung und Lichtstreuung, Elektrophorese, Mol.-Gew., dielektrische Dispersion, Spreitung, Röntgenographie und Strahlenempfindlichkeit der Viren behandelt, dabei aber immunologisches Verhalten, Biologie der Infektion, der Auslösung von Mutationen und Bekämpfung durch Viren verursachter Krankheiten gleichfalls erörtert. Der spezielle Teil gliedert sich in 12 Kapitel über verschiedene Gruppen von phytopathogenen, Insekten- und Typen von Warmblütlerviren, sowie weitere dort nicht gut einzuordnende und morphologisch unvollkommen bekannte Formen. Ohne handbuchmäßige Vollständigkeit zu erstreben, wird hier ein Weg in die neueste Fachliteratur aufgezeigt und zahlreiche Lücken unserer Kenntnis nachgewiesen. Verzeichnisse der großen Sammelwerke auf dem Gebiet, der erwähnten Autoren und der behandelten Sachgegenstände beschließen das sicher auch bei Physikochemikern und Kolloidikern sich Freunde erwerbende Buch.

Hans H. Pfeiffer (Bremen)

Referate

a sich in der mit Band 121, Heft 1 – 2 (1951) geschaffenen Neuordnung des Referatenteils im Laufe der praktischen Durchführung einige Änderungen und Ergänzungen ergeben haben, die im Sinne einer noch größeren Übersichtlichkeit notwendig wurden, stellen wir nachstehend die Einteilung des Referatenteiles für alle Leser übersichtlich erneut zusammen:

Wissenschaftlicher Teil

. Geschichtliches und Biographisches

. Grundwissenschaften

a) Physik
b) Physikalische Chemie
c) Anorganische Chemie
d) Organische Chemie
e) Mineralogie und Kristallographie
f) Biologie und Medizin
g) Andere Wissenschaften

. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen
b) Grenzflächenspannung und Adsorption
c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen
d) Heterogene Katalyse

. Kolloide Systeme

a) Dispersionen
b) Emulsionen
c) Aerosole und Schäume
d) Assoziationskolloide
e) Gele

. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)
b) Synthetische Makromoleküle

. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte
b) Analyse

II. Technologischer Teil

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste
b) Elastomere

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe
b) Synthetische Faserstoffe
c) Textilveredlung

9. Pharmazie

10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

12. Gerberei

13. Wasser und Abwasser

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

15. Metallforschung

16. Schmiermittel und Brennstoffe

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

19. Industrielle Verfahrenstechnik

20. Sonstiges

I. Wissenschaftlicher Teil

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Schmid, G. u. W. Schmidt-Köln, **Ein Beitrag ur Messung der Schalldispersion in Flüssigkeiten.** Naturwiss. **42,** 123, 1955). (3/4 S.)

Schilderung der nach amerikanischem Vorbild insichtlich der akustischen Bedingungen und der zu rwartenden Leistungen verbesserten Laboratoiumsanordnung zum Messen der Dispersion mit ls Phasenänderungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

c) Anorganische Chemie

Imelik, B., M. V. Mathieu, M. Prettre und S. Teichner-Lyon und Paris. **Préparation et propriétés d'Alumines amorphes** (Darstellung und Eigenschaften von amorphem Aluminiumoxyd). (J. Chim. Phys. **51,** 651, 1954). (11 1/2 S.)

Durch systematische Untersuchung der Fällungsmethoden (wäßriges Medium) wurden die Bedingungen für die Darstellung röntgenamorpher Präparate ermittelt. Solche Präparate enthalten zunächst noch Verunreinigungen. Bei Reinigung in wäßrigem Medium erfolgt stets Rekristallisation. Reinigung in Alkohol ist möglich. Die Darstellung von röntgenamorphem Material gelingt auch durch Hydrolyse

von Aluminiummethylat mit Wasserdampf und durch thermische Zersetzung von Methylat.

Der strukturelle Aufbau der erhaltenen Präparate und die Strukturveränderungen durch thermische Behandlung (Entwässerung) wurden mit Hilfe von Röntgenmethoden, Oberflächenbestimmungen (BET.) und Aufnehmen von Infrarotspektren (von 6 bis 14 μ) untersucht.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Carteret, Yvette-Paris, **Préparation de gels de silice de différentes textures** (Darstellung von Kieselsäuregelen verschiedener Kornstrukturen). (J. Chim. Phys. **51,** 625, 1954). (7 S.)

Ausgehend von Natriumsilikatlösungen verschiedener Konzentrationen konnten durch Formaldehydeinwirkung Kieselsäuregele verschiedener Kornstrukturen (Texturen) erhalten werden: Je konzentrierter die Lösung (von 18 bis 144 g SiO_2/l), desto oberflächenärmer (380 bis 80 m^2/g) die erhaltenen Präparate. Die oberflächenreichen Präparate sind feinporige „Xerogele", die oberflächenarmen enthalten neben porösen Teilchen mit großen Poren steigende Anteile an Einzelpartikeln („Aerogele"). Die Texturen wurden durch Aufnehmen von Stickstoff-Adsorptionsisothermen bei tiefer Temperatur untersucht. Durch eine Nachbehandlung der Gele (vor dem Trocknen) mit HCl, NH_4Cl, NH_4OH oder CH_3COOH kann erreicht werden, daß Oberfläche und Porosität ohne wesentliche Beeinflussung der Textur sich stark verändern, in anderen Fällen die Textur ohne wesentliche Änderung der Oberflächengröße eine andere wird.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

f) Biologie und Medizin

Braunsteiner, H., K. Fellinger u. F. Pakesch-Wien, **Probleme elektronenmikroskopischer Gewebsuntersuchungen für Fragen der internen Medizin.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 173, 1955). (7 S.)

Untersuchungen über den Aufbau normaler und pathologischer Leber, die Sekretionsstadien der Schilddrüse, die kanalikuläre Struktur in Plasmazellen des Knochenmarkes und anderer Gewebe und die Blutplättchen bei hämorrhagischen Diathesen zeigen die Unentbehrlichkeit der Elektronenmikroskopie auch in der klinischen Forschung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wyckoff, R. W. G.-Bethesda (London), **Die Elektronenmikroskopie von Gewebeschnitten.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 180, 1955). (3 S.)

Nach üblicher Os-Fixierung und Methacrylateinbettung sind die Entwicklung der Viren (Beispiel: mit Rousvirus infiziertes Gewebe) und der Mechanismus der Zellteilung (Beispiel: Pflanzenzellen) untersucht worden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Propst, A. u. M. Ratzenhofer-Graz, **Zum Verhalten der Sehnenfibrillen während der Entwicklung, im höchsten Alter und unter pathologischen Bedingungen; über die Fibrillen im mesenchymalen Hyalin.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 183, 1955). (8 S.)

Bei lichtoptisch argyrophilen Gitter- oder Reticulinfasern können nach Gomori-Versilberung die Ag-Keime bei Reduktion an der Fibrillenoberfläche zwischen ihnen wachsen, bei kollagenen Fasern derselben Strukturperiode (wenn auch größerer Breite) dagegen nicht; so wird die unterschiedliche Ag-Reaktion teilweise auch auf ungleiches Verhalten der Kittsubstanz unreifen und reifen Kollagens zurückgeführt werden müssen. Die sogen. Innenversilberung (im Kollagen) beruht auf periodischer, die sogen. Außenversilberung (der Reticulinfasern) auf unperiodischer Ag-Einlagerung, wogegen Ag-Teilchen auch hierbei teilweise im Fibrilleninnern liegen. Die Untersuchungen an verschiedenen Altersstadien werden ergänzt durch solche an pathologischen Fibrillen, bei denen trotz mangelnder Beanspruchung keine Unterschiede gefunden werden, so daß Zugbeanspruchung die Differenzierung vielleicht doch nicht in erwarteter Weise verstärkt. An Fibrillen im mesenchymalen Milzhyalin ist nach langdauernder Trypsindigestion die globulare Eiweißkomponente weitgehend entfernt und werden an der fibrillären Komponente den kollagenen Fibrillen gleichende Versilberungen erhalten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wohlfarth-Bottermann, K. E. u. G. Pfefferkorn-Mosbach (Baden) u. Münster, **Zur submikroskopischen Struktur des Cytoplasmas, zugleich ein Beitrag zum Artefaktproblem.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 191, 1955). (9 S.)

Deutung der Biosomen Lehmanns, der Chromidien Monnés und der Leptonen des Ref. und Bretschneiders nach elektronenmikroskopischen Befunden an Axopodien von Protozoen und chemisch reinen Eiweißen als Artefakte; undifferenziertes Cytoplasma soll intra vitam „meist strukturlos, sicher aber heteromorph" sein; vgl. auch Ref. in Kolloid-Z. **139,** 187.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kallhammer, A.-München, **Papierchromatographische Analyse des Aminosäurebestandes hydrolysierter Bienen.** (Naturwiss. **42,** 126, 1955). (1/4 S.)

Nachweis von 15 Aminosäuren an darmentleerten Jungbienen, derselben Aminosäuren in Larve und Puppe (Schwanken des Tyrosin nach den Stadien) und ungefähr derselben bei zahlreichen Organen der Tiere (Schwankungen an Tyrosin, Cystin und Histidin).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Dan, K.-Tokio, **Weitere Untersuchungen über die Bildung der „neuen Membran" an Eiern des Seeigels Hemicentrotus (Strongylocentrotus) pulcherrimus.** (Embryologia [Nagoya University] **2,** 99, 1954). (7 1/4 S.)

Die angeblich neugebildete Oberfläche soll durch Streckung der extragranulären Eizone zustandekommen. Die Viskosität des sie bildenden Gels ergibt die Hofmeiser-Reihe abnehmender Quellung: Cl, Oxalat > J, Harnstoff > Br, SO_4 > Citrat, NO_2 (ob nicht NO_3?) > SCN.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Runnström, J. u. B. Hagström-Stockholm, **Untersuchungen über die Wirkung des „Fucus-Befruchtungshemmers" auf Seeigelei und -sperma.** (Expt. Cell Res. **8,** 1, 1955). (14 S.)

Der Hemmstoff wirkt der Quellung des umgebenden Gelmantels der Eier und der quellenden Lösung desselben durch Sperma entgegen. Die Agglutination der Spermatozoen erfolgt in einer Haupt- und einer schwachen Nebenphase, und auf die letztere wirkt der Hemmstoff stabilisierend. Diese Wirkung wird durch Vorbehandlung mit $4 \cdot 10^{-5}$ mol. Natriumperjodat aufgehoben. Die Deutung diskutiert leptonische Querbindungen in der Gelsubstanz und in der Rindenschicht des Eiplasmas.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schneider, R. M.-New York, **Die Wirkung von mionen auf die optischen Eigenschaften der in Glyrinlösungen isolierten Rattenleberkerne.** (Expt. ell Res. **8,** 24, 1955). (10½ S.)

Aufgesucht werden die Konzentrationen vieler Kalze, bei denen die Kerne in 70% Glycerin noch ranulär oder schon homogen erscheinen, bei welen sie dispergiert-homogen, geballt-granulär oder yalin sind. Ferner wird die Reversibilität der Erheinungsformen quantitativ zu erfassen gesucht. ie Versuche heben die Bedeutung negativ gedener Ionen zur Erhaltung der Homogenität fixierter Interphasenkerne hervor.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hjelte, M.-Br., T. Gustafson u. I. Thorén-tockholm, **Untersuchungen über Wachstumsfakren beim Seegelei.** (Expt. Cell Res. **8,** 76, 1955). 4½ S.)

Mit Wasser, Wolframsäure oder 70% Alkohol exahierbare Substanzen, die das Wachstum auf synhetischem Medium herangezogener Lactobacillusäbchen fördern, ergeben papierchromatographisch zwei deutlich verschiedene Komponenten, elche Strepogenin sehr ähnlich, aber nicht idensch sein müssen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmid, K.-Boston (Mass.), **Isolation of a Group f α_2-Glycoproteins from Human Plasma** (Darstelng einer Gruppe von α_2-Glycoproteinen aus enschlichem Plasma). (J. Amer. chem. Soc. **77** (3), 2, 1955). (3½ S.)

Eine Methode zur Darstellung einer Gruppe bisr wenig bekannter Glycoproteine aus normalem, enschlichem Plasma wird beschrieben. Als Ausngsmaterial dient die Lösung, welche erhalten wird, enn 98% der Proteine aus normalem menschlichen lasma ausgefällt worden sind. Unter genau ermitlten Bedingungen der Temperatur, des p_H-Wertes nd der Ionenkonzentration wird mit Äthanol frakoniert und bei der vierten Stufe neben dem bereits ekannten α_1-Säureglycoprotein die Gruppe der α_2-lycoproteine erhalten. Die elektrophoretische Anarse liefert in Veronalpuffer p_H 8,6, $\mu = 0{,}1$ eine omogene Komponente, deren Wanderungsgeschwinigkeit mit $-4{,}2 \times 10^{-5}$ cm² Volt^{-1} sec^{-1} der der α_2-lobuline entspricht. In Acetatpuffer bei p_H 3,5 und 0 werden dagegen drei Hauptkomponenten beobhtet. In der Ultrazentrifuge erweist sich die Frakon als homogen, ihre Sedimentationskonstante beägt 2,4 S, ist also ähnlich der des α_1-Globulins. Der oelektrische Punkt liegt zwischen p_H 3,7 und 4,4. ie Aufgabe dieser α_2-Glycoproteine in menschlichen rganismus ist nicht bekannt. Sie zeigen eine starke emmung der Hämagglutination des inaktivierten nfluenzavirus. Eine der Komponenten ist der Träer des Thyroxins.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Overbeek, J. Th. G., C. L. J. Vink und H. eenstra-Utrecht, **Kinetics of the Formation of zobilirubin** (Kinetik der Bildung von Azobilirubin). ecueil **74,** 85, 1955). (12¼ S.)

Die Kupplungsreaktion zwischen Bilirubin und azotierter Sulfanilsäure wird in der klinischen hemie zur Bestimmung des Bilirubins ausgenützt. Untersuchung ihrer Kinetik wurde sie in einem ösungsmittelgemisch aus Äthanol, Chloroform und asser ausgeführt. Die kolorimetrische Analyse igte, daß der Umsatz nahezu 100%ig erfolgt, wenn n Molekül Bilirubin mit zwei Molekülen Diazoumsalz unter Bildung von zwei Molekülen Azobilirubin reagiert. Es wurden zwei aufeinanderfolgende Reaktionsschritte festgestellt, deren Geschwindigkeitskonstanten gemessen wurden. Bei der Kupplung von Bilirubin mit 2,4,6 Tribrombenzol-Diazoninensalz ist die Hauptreaktion der mit p-Diazobenzolsulfonsäure ähnlich. Das entsprechende Tribrombenzobilirubin konnte mit 78%iger Ausbeute isoliert werden. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigten, daß der gebildete Azofarbstoff nur die Hälfte des Bilirubinmoleküls enthält. Durch eine Nebenreaktion entstehen wenige Prozent eines Kupplungsproduktes aus einem Molekül Bilirubin und einem Molekül Diazoniumsalz.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mavridès, Mlle.-Paris, **Données Thermodynamiques Relatives aux Equilibres entre Isoagglutinines α et Agglutinogènes A.** (Die thermodynamischen Beziehungen in den Gleichgewichten zwischen Isoagglutininen α und Agglutinogenen A.). (J. Chim. Phys. **52,** 1, 1955). (10¼ S.)

Es wurden die zugehörigen thermodynamischen Konstanten bei der Untersuchung der Gleichgewichtszustände zwischen Agglutinin α und den Agglutinogenen A_1 und A_2, sowie zwischen Agglutinin α_1 und Agglutinogen A_1 ermittelt, sowie die entsprechenden Änderungen der Enthalpie, Entropie und freien Energie festgestellt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Overbeek, J. Th. G., C. L. J. Vink und H. Deenstra-Utrecht, **The Solubility of Bilirubin** (Die Löslichkeit von Bilirubin). (Recueil **74,** 81, 1955) (4 S.)

Die Titrationskurve einer Suspension von Bilirubin mit NaOH wurde aufgenommen und analysiert. Dabei ergaben sich einige interessante Beobachtungen. So ist die Kurve völlig unsymmetrisch, zeigt nur eine Titrationsstufe, obwohl Bilirubin zwei Carboxylgruppen enthält, und außerdem liegt der Äquivalenzpunkt bei $p_H = 8$, während der Titrationsexponent für eine Carboxylgruppe einer aliphatischen Seitenkette etwa 5 beträgt. Die hierfür gegebene Erklärung setzt voraus, daß die saure Form der Substanz sehr unlöslich ist, während die Löslichkeit der ein- und zweiwertigen Ionen des Bilirubins sehr gut ist, ferner daß bei $p_H = 8$ praktisch keine monovalente Form im System vorliegt und der Anteil der zweiwertigen der zugefügten NaOH entspricht. 5×10^{-11} Mol/l wurde als Betrag der Löslichkeit für das undissoziierte Bilirubin aus der Titration ermittelt. Die physiologischen Folgerungen aus diesen Ergebnissen werden diskutiert. So erklärt man daraus das Auftreten von Gallensteinen durch pathologische Erniedrigung des p_H.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Edsall, J. T., G. A. Gilbert und H. A. Scheraga-Boston (Mass.), **The Non-Clotting Component of the Human Plasma Fraction I-1 ("Cold Insoluble Globulin")** (Die nicht-gerinnungsfähige Komponente der Humanplasmafraktion I-1 („Kälteunlösliches Globulin). (J. Amer. chem. Soc. **77,** 157, 1955). (5 S.)

Die erste Fraktion, die bei der Plasmafraktionierung gewonnen wird, enthält in der Hauptsache Fibrinogen, neben anderen Plasmaproteinen auch ein nicht-gerinnungsfähiges Globulin, welches dadurch ausgezeichnet ist, daß es bei der Temperatur nahe 0° C unlöslich, über 20° C aber sehr gut löslich ist. Wegen seines charakteristischen Verhaltens erhielt es den Namen „Kälteunlösliches Globulin". Kühlt man die Fraktion I ab, so wird das kälteunlösliche Globulin in Form eines Komplexes gewonnen,

welcher annähernd 50% Fibrinogen enthält. Wird das Fibrinogen mit Hilfe von Thrombin entfernt, dann erhält man das kälteunlösliche nicht-gerinnungsfähige Globulin frei von Fibrinogen. Bei der Elektrophorese des isolierten Globulins, welche wegen der geringen Löslichkeit bei tieferer Temperatur bei einer Versuchstemperatur von 20° C ausgeführt wurde, wandern in Veronalpuffer p_H 8,6 90% mit der Beweglichkeit -7×10^{-5} cm² Volt^{-1}sec^{-1}. In der Ultrazentrifuge erweist es sich weniger homogen, die Hauptkomponente, welche 75% ausmacht, sedimentiert mit der Sedimentationskonstante $S_{20} = 15$ S, außerdem werden noch eine langsamer und eine schneller sedimentierende Komponente beobachtet. Der Komplex mit Fibrinogen ist nicht stabil, der aufsteigende und absteigende Teil seines Elektrophoresediagramms unterscheiden sich sehr voneinander in Beweglichkeit und relativem Anteil der drei auftretenden Fraktionen. Die Grenzvisikositätszahl des kälteunlöslichen Globulins beträgt 0,15, die des Fibrinogens dagegen 0,25. In Glycerin-Wasser-Mischungen zeigt das Globulin eine ausgeprägte Strömungsdoppelbrechung mit einem etwas geringeren Rotation-diffusionskoeffizienten Θ als Fibrinogen, das Produkt $\eta\Theta/i$ ist annähernd 0,8, für Fibrinogen 1,1. Ein auf diesen Ergebnissen aufgebautes Modell des kälteunlöslichen Globulins wird diskutiert. Auf die Verwandtschaft des kälteunlöslichen Globulins mit den in bestimmten Krankheitsfällen auftretenden Cryoglobulinen, besonders dem bei der Lymphosarkomatose, welches die gleiche Sedimentationskonstante wie das kälteunlösliche Globulin besitzt, wird hingewiesen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Milligan, W. O. a. G. S. Mill-Houston, **Colloids and Surface Behavior** (Kolloide und deren Oberflächeneigenschaften). (Ind. Eng. Chem. **47,** 614, 1955). (12 S.)

Zusammenstellung der Arbeiten über Untersuchungen an verschiedenen Typen von Kolloiden, wie über Adsorption, Oberflächenkräfte, Stabilität, kinetische Eigenschaften, Oberflächen- und Grenzflächenspannung, optische und elektrische Eigenschaften und Struktur, sowie der dafür verwendeten experimentellen Methoden. 570 Lit. Stellen.

E. Koch (Frankfurt/Main)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Cerf, R.-Straßburg, **Quelques Remarques sur la Theorie de L'Effet Maxwell des Solutions de Macromolecules** (Einige Bemerkungen zur Theorie des Maxwellschen Effektes makromolekularer Lösungen). (J. Chim. Phys. **52,** 53, 1955). (6½ S.)

Es wird in einer theoretischen Arbeit ausführlich gezeigt, wie man auf Grund der Tatsache, daß durch eine Strömung mit konstantem Gradienten die Moleküle in eine schwingende Bewegung versetzt werden, eine Formel ableiten kann, welche die Relaxationszeit Θ_D der hierdurch hervorgerufenen Deformation mit dem experimentell zugänglichen Auslöschungswinkel α verbindet. Es ist $\mathrm{tg}\,\chi = \frac{1}{2}\,\Theta_D$. Die sich hieraus ableitenden Folgerungen führen zu den bekannten Formeln der Strömungsdoppelbrechung von Peterlin und Stuart, ohne jedoch eine Undurchdringlichkeit der Teilchen voraussetzen zu müssen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Welte, E.-Göttingen, **Neuere Ergebnisse der Humusforschung.** (Angew. Chem. **67,** 153, 1955). (2¾ S.)

Durch Aufnahme der Absorptionsspektren wurden Braun- und Grau-Humussäure quantitativ nebeneinander bestimmt und durch Papierelektrophorese in Fraktionen aufgetrennt. Es werden hier außerdem erste Ergebnisse mitgeteilt, die bei der Untersuchung der Entstehungsbedingungen und des konstitutionellen Aufbaues von Huminsäuren erzielt wurden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Leaman, L.-Brockton, **The Rheology of Rubber Solutions and Suspensions** (Rheologische Eigenschaften von Gummilösungen und -Suspensionen. 2. Teil: Latex und Latexverbindungen). (Rubber Age. **38,** 537, 1954). (8 S.)

Die Fließeigenschaften des Latex werden auf der Basis seiner kolloiden Eigenschaften erklärt. Nach kurzer Besprechung der theoretischen Grundlagen, bei der besonders ausführlich die Grenzflächen diskutiert werden, sowie Elektrolytkonzentration, Temperatureinfluß, Kolloidstruktur usw. werden Kontrollmethoden der Fließeigenschaften und der Eindickungsvorgang bei verschiedenen Latexsorten besprochen. Neben anderen Viskosimetern hat sich das Brookfield-Viskosimeter als besonders geeignet zur Untersuchung dieser Flüssigkeiten erwiesen, da es einen sehr großen Meßbereich hat und sichere, reproduzierbare Werte liefert. Mit diesem Viskosimeter wurden eine Reihe von Latexmischungen und reinen Lösungen untersucht. Für die Auswertung der Rheogramme werden die verschiedenen bekannten Verfahren zur Ermittlung der Thixotropie diskutiert. Auf diese Weise ergeben sich Aussagen über die Einflüsse von Eindickung, Farbzusätzen, Beimischungen anderer Makromoleküle, Wassergehalt, Bentonitzusatz, Füllstoffzusatz und so fort.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Waley S. C.-Oxford, **The Structure of Bacterial Polyglutamic Acid** (Die Struktur bakterieller Poly-Glutaminsäure). (J. Chem. Soc. 517, 1955). (5 S.)

Die Synthese von Poly(-γ-L-)Glutaminsäure wird beschrieben. Aus der partiellen Hydrolyse von synthetischem γ-verknüpftem Polypeptid und Infrarot-Spektren konnte geschlossen werden, daß kein Hinweis auf das Auftreten von α-Glutamylbindungen in in der Natur vorkommender Poly-D-Glutaminsäure vorliegt. Das synthetische Polypeptid mit γ-Verknüpfung ähnelte auch den Naturprodukten (und unterschied sich von synthetischem α-Peptid) durch gute Löslichkeit in Wasser und den Betrag der Ionisationskonstanten. Das Molekulargewicht des synthetischen Produktes beträgt etwa 9000, das des Polypeptids aus B. licheniformis etwa 90 000, und das des aus B. anthracis gewonnenen Produktes wurde größenordnungsmäßig zu 100 000 bestimmt. Im Verlaufe dieser Arbeit gelang es erstmals, N-2, 4-Dinitrophenylglutaminsäure kristallin zu gewinnen. Anscheinend besitzt Poly-D-Glutaminsäure aus B. anthracis eine der längsten bekannten Peptidketten; dies wurde inner- und außerhalb der Zellen von B. anthracis, die in vivo gezüchtet wurden, festgestellt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wang, J. H.-New Haven, **The Hydration of Desoxyribonucleic Acid** (Die Hydration der Desoxyribonukleinsäure). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 258, 1955). (2½ S.)

Der Selbstdiffusionskoeffizient für Wasser in wäßriger Natrium-Desoxyribonukleatlösung wurde

bei 25° als Funktion der Konzentration bestimmt. Dabei ergab sich die Hydratation des Natrium-Desoxyribonukleats zu 0,35 g Wasser pro Gramm Trockensubstanz an Desoxyribonukleat. Ferner wurde der Einfluß von Salzzusatz auf Hydratation und Gestalt des Nukleinsäuremoleküls untersucht. Die hierbei erzielten Ergebnisse werden mit magnetochemischen Untersuchungen anderer Autoren verglichen und eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Krenz, F. H.-Edinburgh, **Energy Transfer in Polystyrene-Anthracene** (Energie-Übertragung im System Polystyrol-Anthracen). (Trans. Far. Soc. **51**, 72, 1955). (12 S.)

Polymerisiert man Polystyrol, das etwas Anthracen enthält, so zeigt das Polymerisat die charakteristische Anthracen-Fluoreszenz. Die Proben wurden ohne Katalysator durch 150 stündige Polymerisation bei 100° C hergestellt, weil hier die Erscheinung am stärksten ist. Das Polymerisat zeigt stets die typischen Anthracenbanden, unabhängig von seiner Konzentration (c = 0,001 — 1%). Der Energieübertragungsmechanismus ist von der Konzentration abhängig. Für c = 0,01 — 0,1% geschieht die Anregung durch eine Energieübertragung von Polystyrol, dessen Wirksamkeit etwa 20% ist. Da sie in Benzol = 1,5% und im Paraffin 29% ist, scheint es, daß die Natur des Lösungsmittels auf den Übertragungsmechanismus nur von geringem Einfluß ist. Für c = 0,5 — 1% nimmt die Wirksamkeit stark zu. Es muß daher ein anderer Übertragungsmechanismus angenommen werden. Es wird vermutet, daß der höhere Wert dadurch zustande kommt, daß Anthracen als Endgruppe an das Polystyrol angebaut wird.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Alexander, P. u. K. A. Stacey-London, **The Light-Scattering and Non-Newtonian Viscosity of High Molecular Weight Polymethacrylic Acid** (Lichtstreuung und nicht-newtonsche Viskosität hochmolekularer Polymethacrylsäure). (Trans. Far. Soc. **51**, 799, 1955). (10 S.)

Die Viskosität der Lösungen ionisierter Polymethacrylsäure ist ausgesprochen „nicht-newtonisch". Das Verhalten von Proben mit dem Molekulargewicht der Größenordnung 2×10^5 wird durch die Beziehung von Kuhn u. Kuhn (Helv. chim. acta, **28**, 97, 1533, 1945) genau beschrieben, die die Deformation des Moleküls durch Einführung eines Fließgradienten berücksichtigt. Bei Molekulargewichten $> 7 \times 10^5$ wird die Änderung der Viskosität mit dem Scherungsgrad davon stark abweichend, was bedingt ist durch die starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Es wurde eine empirische Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Viskosität ermittelt, die diesen Einfluß berücksichtigt. Die Molekulargewichte wurden hier nach der Streulichtmethode bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß bei der Ionisation die Änderung im spezifischen Brechungsindex-Inkrement beträchtlich ist und wesentlich bei der Molekulargewichtsbestimmung für die ionisierte Form berücksichtigt werden muß. Der Versuch, die Teilchengestalt in verdünnten NaCl-Lösungen durch Bestimmung des Dissymmetriekoeffizienten der Winkelabhängigkeit des Streulichtes zu ermitteln, führt zur Annahme steifer statistischer Knäuel, die durch die gegenseitige Abstoßung der ionisierten Gruppen stark aufgebläht sein müssen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gregor, H. P., L. B. Luttinger und N. M. Loebl-Brooklyn, **Titration of Polyacrylic Acid with Quaternary Ammonium Bases** (Titration der Polyacrylsäure mit quaternären Ammoniumbasen). (J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5879, 1954). (1 S.)

Von Katchalsky (J. Polymer Sci. **41**, 287, 1941) wurde bereits ein Unterschied in der Viskosität festgestellt, der davon abhängig war, ob Polyacrylsäure mit NaOH oder mit KOH neutralisiert wurde. So schien die Annahme vernünftig, daß diese Differenzen durch äußerst enge Assoziation der Gegenionen mit der polymeren Kette verursacht werden, die wiederum vom sehr hohen Potential der Kette abhängt. Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Feststellung, inwieweit dieser Effekt von der Größe der Gegenionen beeinflußt wird. Zu diesem Zwecke wurden Polyacrylsäure mit KOH, Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Tetrabutylammoniumhydroxyd bei An- und Abwesenheit von Neutralsalzen der gleichen Basen titriert. Dabei zeigte es sich, daß die Zunahme in der Größe des Basenkations eine Schwächung der Säurenstärke der Carboxylgruppen verursacht; dieser Einfluß nimmt zu mit steigendem Neutralisationsgrad. Der beobachtete Effekt beruht auf dem größeren Verlust an elektrostatischer Bindungsenergie, wenn das kleine Wasserstoffion als Gegenion schneller durch ein größeres als ein kleines Kation ersetzt wird, und der Tatsache, daß ein kleines Ion die Kette stärker abschirmt als ein großes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Henglein, A.-Karlsruhe, **Die Auslösung und der Verlauf der Polymerisation des Acrylamids unter dem Einfluß von Ultraschallwellen.** (Makromol. Chem. **14**, 15, 1954). (24½ S.)

Die Radikalkettenpolymerisation des Acrylamids wurde in stark verdünnter wäßriger Lösung unter definierten Beschallungsbedingungen (500 KHz) untersucht. U. a. steigt der Monomer-Umsatz anfangs linear mit der Zeit, später auf Grund der Viskositätszunahme der Lösung langsamer. Das Molgewicht sinkt mit der Bestrahlungsdauer. Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt mit der Schallintensität bis zu einem Grenzwert, während der Polymerisationsgrad umgekehrt fällt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit hängt auch vom Gasgehalt der Lösung ab, sie ist in Argonatmosphäre am größten, bei Kohlensäure am kleinsten, während die $Z\eta$-Werte mit letzterer hoch liegen.

Der depolymerisierende Einfluß des Ultraschalls läßt die Abbaugeschwindigkeit bei kleinen Intensitäten proportional der Konzentration des Polymeren verlaufen, bei großen Intensitäten dagegen nach einem Wurzelgesetz. Durch ausführlichen Vergleich der Polymerisations- und Depolymerisationsversuche werden die möglichen und nachweisbaren Nebenreaktionen diskutiert, insbesondere die Inhibition der Polymerisation durch molekularen Sauerstoff, die Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Bestrahlungszeit usw.

Diese Polymerisationsversuche werden abschließend mit bekannten Oxydationsreaktionen, die von Ultraschall ausgelöst werden, verglichen. Über ähnliche Wirkungen der γ-Strahlen wird berichtet.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Patat, F.-München u. H. G. Elias-Hannover, **Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl von Polyvinylacetaten verschiedenen Verzweigungsgrades.** (Makromol. Chem. **14**, 40, 1954). (12 S.)

Um den Einfluß der Kettenverzweigung auf die Viskositätszahl bei Polyvinylacetaten (Sonderprodukt der Farbwerke Höchst) und reacetyliertem Po-

lyvinylacetat (48,5% Acetylgehalt) zu erfassen, der nach H. Batzer existiert, wurden die Lösungen dieser Substanzen in Butanin bei 25° C in einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter untersucht. Nach Berücksichtigung der Korrekturen und der Fehlerabschätzung ergibt sich die durchschnittliche Meßgenauigkeit von ± 0,2 bis 0,5% für η_{rel}. Bis zu 0,002 g/ml stimmen die η_{rel}/c-Werte beider Substanzen auf ± 0,2% überein, bei kleineren Konzentrationen auf ± 0,5%. Ein Maximum-Minimum-Effekt war bei dieser Fehlerbreite nicht festzustellen. Der interessante systematische Anstieg von η_{rel}/c bei sehr kleinen Konzentrationen (c kleiner als 0,003 g) wird sekundären Einflüssen zugeschrieben.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Rath, R. u. L. Heiss-Reutlingen/Frankfurt, **Über die Reaktionsweise und den Nachweis von Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen.** (Kunststoffe **44,** 341, 1954). (7 S.)

Um an kleinen Substanzmengen sicher die schwer unterscheidbaren Polyvinylchlorid- und Polyacrylsäureverbindungen unterscheiden zu können, wurden neue Methoden ausgearbeitet. Die Polyvinylverbindungen werden in Polyene überführt, was nachweislich auf verschiedene Weise möglich ist. Nun ermöglicht die Schwierigkeit der Abspaltung der Substituenten eine stufenweise Unterscheidung verschiedener Polyvinylverbindungen. Vom Mischpolymerisat des Polyvinylchlorids angefangen wird die Abspaltbarkeit der Substituenten über das PVC, PC, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol zum Polyvinylacetat immer schwerer. Diese Testreaktionen werden zweckmäßig auf Filtrierpapier ausgeführt, um auch die entstehenden farbigen Polyene sicher differenzieren zu können.

Testreaktionen der Vinylverbindungen mit Phenyllithium werden im einzelnen besprochen. Zur Unterscheidung von Polyacryl- und Polymethacrylsäureverbindungen eignet sich auch das Phenyllithium. Die Makromoleküle werden zu Polyvinyl-Diphenyl-Carbinolen umgesetzt und mit wasserentziehenden Mitteln behandelt. Die dabei ablaufenden Reaktionen gestatten die sichere Unterscheidung. Ferner wird eine Trennungsmethode für Polyvinylchlorid und Polyacrylsäureester angegeben und ein Nachweis für Alkoholkomponenten in Polyvinyläthern und Polyacrylestern.

Ein besonderes auf Umesterung basierendes Verfahren ermöglicht die sichere quantitative Acetylbestimmung im Polyvinylacetat, in Mipolam und Polyvinylchloriden. Der ausführliche experimentelle Teil ist durch die präparativen Vorschriften ergänzt.

K. Jäckel (Marburg/L.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Busch, H.-Saarbrücken, **Dünnste Aufdampfschichten auf Flüssigkeitsoberflächen (Glycerin).** (Z. wiss. Mikroskopie **62,** 1955, 152). (3 S.)

Metall-Aufdampfschichten auf NaCl-Einkristall-Spaltflächen lassen sich zwar vom NaCl-Träger ablösen, überstehen aber den Trocknungsprozeß nicht, weil die Schicht dabei von den ihr anhaftenden Wasserlamellen zerrissen wird. Die ideal ebene natürliche Oberfläche ist die einer Flüssigkeit. Verf. dampft Pt auf absolut wasserfreies Glycerin auf (Hochvakuum $>< 10^{-5}$ Torr) und beschreibt die Arbeitsweise. Beim Aufdampfen reißt die erste Aufdampfschicht durch die Strahlungsheizung, aber eine neue Schicht verbindet die Bruchstücke, so daß die erste Schicht als Träger dient und das Zerreißen der sehr dünnen Verbindungsschichten beim Trocknungsprozeß verhindert. Die so gewonnene Aufdampfschicht ist in sich homogen, besitzt aber Stellen sehr hoher Durchlässigkeit und kann als freitragende Folie verwendet werden. Es können Metallschichten < 100 Å, aber auch entsprechende CaF_2-Schichten hergestellt werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bartz, E. u. A. Berger-Remscheid, **Oberflächenprüftechnik.** (Industrieanzeiger **76,** 173, 1954). (3 S.)

Die charakteristischen Kennzeichen verschiedener Oberflächenprüfverfahren (Profilmikroskop des Inst. für Werkzeugprüfung, Remscheid, Interferenzmikroskop, Perthometer, Oberflächenmeßgerät nach Forster, Wisoport-Oberflächenprüfer nach Dreyhaupt) werden aufgezeigt. Je nach dem Verwendungszweck sind die betreffenden Eigenschaften der Oberfläche, z. B. Rauhtiefe u. ä., jeweils vorzuschreiben und mit den dafür geeigneten Meßgeräten zu prüfen. Es besteht das Bestreben, das Prüfen in den Bearbeitungsgang einzuschalten. In dieser Hinsicht ist für die Oberflächenprüfgeräte noch eine Weiterentwicklung zu erwarten.

F. Peters (Hagen)

Breuer, H., R. Leschinski-Essen, **Routinemeßverfahren des betrieblichen Staubmeßwesens im Steinkohlenbergbau.** (Glückauf **91,** 130, 1955). (9 S.)

Die Routinemessungen werden mit dem Tyndalloskop und dem Bergbaukonimeter zur Bestimmung der Feinstaubkonzentration und des Bergegehaltes im Feinstaub nach dem von der Hauptstelle für Staub- und Silikosebekämpfung des Steinkohlenbergbauvereins herausgegebenen Leitfäden durchgeführt. Mit diesem Verfahren ist es möglich, die Staubverhältnisse unter Tage ausreichend genau zu untersuchen. Vergleichende Messungen zeigten, daß die erzielten Meßergebnisse zutreffend sind und daher als Unterlage zur Festlegung von Staubkennwerten der Staubbelastung für den Tätigkeitsnachweis der unter Tage arbeitenden Belegschaft dienen können. Die Meßergebnisse geben auch Hinweise für erfolgversprechende Maßnahmen zur Staubbekämpfung. Die Verbindung zwischen dem Meßergebnis und dem Betriebsablauf ermöglicht eine zutreffende Beurteilung des untersuchten Betriebspunktes.

F. Peters (Hagen)

Schneider, G. u. G. Sparmann-Gießen, **Über ein Verfahren zur Durchführung der Papier-Hochspannungselektrophorese ohne Kühlung.** (Naturwiss. **42,** 156, 1955). (3/4 S.)

Die wegen Lösbarkeit der geprüften Indolderivate in den üblichen Kühlungsmitteln hier vermiedene Kühlung des Elektrophoresepapiers erübrigt sich, wenn der Stromdurchfluß durch Verdünnen des Puffers (bis auf $^1/_{64}$) reduziert und der schnell sich verbrauchende Puffer aus einem Vorratsgefäß ständig erneuert wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Winding, C. C., L. Topper a. B. V. Baus-Ithaca, N. J., **Metal-Film Resistance Thermometers for Measuring Surface Temperatures** (Metallfilme als Widerstandsthermometer zur Messung von Oberflächentemperaturen). (Ind. Eng. Chem. **47,** 386, 1955). (6 S.)

Es wird eine neue Methode zur Messung von durchschnittlichen Oberflächentemperaturen mit Hilfe von aufgedampften Metallfilmen beschrieben. Trotz deren empfindlichen Eigenschaften ist es bei sorgfältiger Herstellung und Eichung möglich, sie mit hinreichender Genauigkeit im Bereich von

Zimmertemperatur bis etwa 200° zur Temperaturmessung zu verwenden.

Da solche Metallfilme in praktisch nur molekküldicken Schichten aufgetragen werden können, ist es damit möglich, die wirklichen Oberflächentemperaturen von Glas oder Quarz zu bestimmen. Nicht verwendbar scheint die Methode bei Substanzen mit höherem Dampfdruck oder solchen, die Zersetzung des Metallfilmes bewirken, gut geeignet dagegen aufgrund der praktisch gegen Null gehenden Wärmekapazität des Filmes zur Messung von schwankenden Oberflächentemperaturen. Es werden weitere Anwendungsmöglichkeiten diskutiert.

E. Koch (Frankfurt/Main)

Barrollier, J.-Berlin (West), **Umwandlung von Papierchromatogrammen und -elektropherogrammen in einem transparenten Trockenfilm.** (Naturwiss. **42,** 126, 1955). (1/2 S.)

Für das Direktphotometrieren wird als verbessertes Durchtränkungsmittel zur Angleichung an den Brechungsindex des Papiers der farblose „Herbopan-Überzuglack" (Herbig-Haarhaus, Köln/Bickendorf) vorgeschlagen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Missmahl, H. P. u. M. Hartwig-Tübingen, **Spezifischer polarisationsoptischer Nachweis reticulärer Fasern.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 234, 1955). (3 S.)

Im ungefärbten Schnitt sind reticuläre von Kollagenfasern nicht nur durch größere Feinheit, sondern polarisationsmikroskopisch auch durch Umkehrung der beiden gemeinsamen positiven Doppelbrechung zu unterscheiden, wenn Gefrierschnitte mit Glyzerin oder Glyceringelatine eingedeckt werden. Andere fettlösende Medien (Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Xylol) sind dafür ungeeignet; Deutung daher mit einer durch diese extrahierte, optisch negativ wirkende Substanz.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Barnabas, J.-Ahmednagar (Deccan), **Chromatographische Trennung der Chloride der Metallgruppen III b, IV und V.** (Naturwiss. **42,** 153, 1955). (1/2 S.)

Kreis-Chromatographie (s. ebend. **41,** 478) ergibt als R_f-Wert für Mn 0.34, Co 0.53, Ni 0.66 und Zn 0.95.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bauminger, B. B.-Birmingham, **Über die halbmikroanalytische Schnellbestimmung von Schwefel in Naturkautschuk- und Synthesekautschuk-Vulkanisaten.** (Kautschuk u. Gummi **8,** WT 31, 1955). (3 1/2 S.)

Je nach den Füllstoffen und Natur des Gummis wird die Verbrennung im Gemisch mit verschiedenen Metalloxyden durchgeführt. Für ungefüllten Kautschuk wird Aluminiumoxyd genommen, für mineralgefüllten ein Gemisch aus Vanadinpentoxyd und Zinkoxyd. Die sich bei der Verbrennung bildende Schwefelsäure wird acidimetrisch titriert. Bei synthetischem Gummi, der auch Chlor und Stickstoff enthalten kann, bildet sich neben der Schwefelsäure bei der Verbrennung auch Salzsäure, Zinkchlorid und Salpetersäure. Sie stören die acidimetrische Titration, es wird deshalb mit 4-Amino-4'-chlordiphenyl titriert, das gegen einen 10-fachen Überschuß der Begleitstoffe unempfindlich ist. Die Bestimmungsdauer liegt unter einer Stunde, die Genauigkeit beträgt 1%. Die Apparatur und die Durchführung des Verfahrens wird ausführlich beschrieben.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

II. Technologischer Teil

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Kice, J. L.-Philadelphia, **Inhibition of Polymerisation I. Methyl Methacrylate** (Polymerisationsverzögerung. I. Methylmethacrylat). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 6274, 1954). (6 1/4 S.)

Methylmethacrylat wird mit 2,2' Azo-bis-isobutyronitril bei 44,1° C im Dilatometer polymerisiert und der Einfluß von 9 Verzögerern (2,2 Diphenyl-1-picrylhydrazyl, Benzochinon, Chloranil, Furfuroliden-Malonnitril, Trimethyltoluol, m-Dinitrotoluol, p-Nitrotoluol, Schwefel und Diphenylamin) untersucht. Die reaktionskinetische Auswertung der Meßergebnisse zeigt, daß eine große Anzahl der Verzögerungsradikale nicht wirksam werden, da sie in die Kette eingebaut werden, z. B. 80% des Chloranils. Wie ein Vergleich mit der Vinylacetatpolymerisation zeigt, ist die verzögernde Wirkung durch aromatische Nitroverbindungen beim Methylmethacrylat um 10^5 mal kleiner. Auch kann bei ihm durch den Zusatz des freien Radikals 2,2 Diphenyl-1-picrylhydrazin die Polymerisation nicht unterdrückt werden.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Greenberg, S. A. u. T. Alfrey-Brooklyn, **Side Chain Crystallisation of n-Alkyl Polymethacrylates and Polyacrylates** (Seitenkettenkristallisation von n-Alkylpolyacrylaten und -methacrylaten). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 6280, 1954). (5 S.)

Es werden polymere Acrylate und Methacrylate mit n-Alkylseitengruppen von 12-18 C-Atomen hergestellt. Die Substanzen sind teilkristallin, wie Debye-Scherrer-Aufnahmen und Volumen-Temperaturkurven zeigen. Der Schmelzpunkt der Polymerisate liegt um so höher, je länger die Seitengruppen sind, und ist von der Kristallisationstemperatur unabhängig.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Pleines, E. W., **Über neuzeitliche Metallklebverbindungen und ihre Festigkeit.** (Z. Metallk. **46,** Heft 3, 1955). (12 S.)

Seit etwa 10 Jahren sind synthetische Klebstoffe bekannt, die selbst Metalle, vornehmlich Aluminiumlegierungen, mit erstaunlichen Scherfestigkeiten, die bis 5 kg/mm² und darüber betragen können, verkleben. Die Metall-Klebung ist besonders geeignet für Anwendungsgebiete, bei denen Metalle mit nichtmetallischen Werkstoffen, insbesondere Holz oder Kunststoffe, zu verkleben sind. Sie ergibt infolge der Verbindung über große Flächen erhebliche technische Vorteile vor der Nietung, Verschraubung oder anderen auf beschränkten Flächen wirkenden Verbindungsarten. Die Arbeit berücksichtigt die Klebstoffe „Redux" (Mischung von Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Polyvinylacetal) und „Araldit" (Kondensationsprodukt von Diphenylolpropan mit Epichlorhydrin, das durch Säuren, Säureanhydride oder Aminoverbindungen gehärtet wird). Es werden die bei der Klebverbindung von Metallen zu berücksichtigenden Konstruktionsprinzipien besprochen. An Hand einiger englischer Arbeiten wird eingehend die Bedeutung der Metall-Klebverbindungen für den Flugzeugbau dargelegt. Die Festigkeiten bei dynamischer und statischer Beanspruchung, bei Dauerbeanspruchung und bei Einwirkung verschiedenster Temperaturbedingungen werden erörtert.

R. Köhler (Düsseldorf)

Jacobi, H. R.-Mannheim. **Polyamide. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendungen.** (VDI-Z. **96**, 1197, 1954). (10 S.)

Polyamide sind hochmolekulare, thermoplastische Kunststoffe, deren Moleküle als langgestreckte, lineare, kristallisationsfähige Gebilde aus Stickstoff-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen bestehen. Man unterteilt in verschiedene Gruppen, die sowohl zu Spinnfasern als auch zu Formteilen im Gieß-, Preß-, Sinter- oder Spritzverfahren verarbeitet werden. Der kristalline Aufbau der Polyamide, der sich im Röntgenbild oder in Mikroaufnahmen von Dünnschnitten mit polarisiertem Licht erkennen läßt, ist für viele physikalische Eigenschaften maßgebend. Kaltstrecken kommt einer Vergütung gleich; Fließgrenze, Bruchdehnung, Zerreißfestigkeit, Dämpfung, elektrischer Widerstand usw. werden von der Wasseraufnahme und der Temperatur beeinflußt. Die Anwendung der Polyamide in der Technik wird vor allem durch ihre Zähigkeit, ihren geringen Verschleiß, ihre hohe Dämpfungsfähigkeit, ihren niedrigen Reibungsbeiwert und ihre niedrigen Gewichte begünstigt. Die Bearbeitung ist mit entsprechend gestalteten Werkzeugen einfach. Zahnräder, Lager und Maschinenteile verschiedener Art aus Polyamiden zeigen, wie an Beispielen erläutert wird, gegenüber den aus herkömmlichen Werkstoffen gefertigten Teilen Vorzüge auf, die bestätigen, daß Kunststoffe neuzeitliche Konstruktionswerkstoffe mit besonderen wertvollen Eigenschaften sind.

F. Peters (Hagen)

Kline, G. M.-Tiverton, **Research and Standards for the Plastic Industry** (Forschung und Standardisierung in der Kunststoffindustrie). (Modern Plastics **31**, 127, 1954).

Der Verfasser untersucht die Bedeutung der Forschung in der Kunststoffindustrie auf Grund von Betrachtungen über die wahrscheinliche Entwicklung im Lauf der nächsten 20 Jahre in den USA. Mit einigen praktischen Beispielen wie Kristallisationsgeschwindigkeit von Hochpolymeren, Übergang vom glasartigen zum visko-elastischen Zustand bei Stoßbelastung, Vernetzung durch Röntgen- und Elektronenstrahlung usw. wird die Auswirkung moderner Grundlagenforschung auf die Fertigfabrikation aufgezeigt. Dabei wiederholt sich der Hinweis, daß es unumgänglich sei, möglichst weitgehend die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials zu kennen. Für den Verarbeiter und Verbraucher sind die aus solchen grundlegenden Untersuchungen stammenden Testmethoden unentbehrlich. Eine kurze Zusammenfassung über die in USA gebräuchlichen Standardteste geht dem Bericht über die Arbeit des internationalen Komitees für Standardisierung der Kunsstoffindustrie voraus. Abschließend fordert der Verfasser die baldige Errichtung eines Kunststoffinstitutes, das der Bedeutung der Kunststoffindustrie in den Vereinigten Staaten entspricht. Dieses Institut soll Ausbildungs-, Forschungs-, Informations- und Prüfungsaufgaben haben. Als Beispiel wird das im Aufbau befindliche deutsche Kunststoff-Forschungsinstitut herausgestellt.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Bowers, R. C., W. C. Clinton und W. A. Zisman-Washington, **Friction and Lubrication of Nylon** (Reibung und Schmierung von Nylon). (Ind. Eng. Chem. **46**, 2416, 1954).

Nylon wird wegen seiner niedrigen Trockenreibung, geringem Abrieb, leichter Verarbeitbarkeit usw. als Träger und Lagermaterial in Maschinen verwendet. Aufgeschmolzene Proben (Nylon FM 10001) wurden 48 Std. gewässert, bei 70° C getrocknet, unter Wasser mit Siliciumcarbid-Papier gereinigt und in einer Bowden-Leben-Maschine (stick-slip) bei 25° C und 30% r. F. auf ihre Reibung getestet (Auflagedruck 800 g, Gleitgeschwindigkeit 0,01 cm/sec.).

Nylon gleitet auf Nylon intermittierend. Aus dem Maximalwert des Gleitvorschubes kann der statische Reibungskoeffizient ermittelt werden, während der kinetische Koeffizient aus dem halben Wert zwischen dem Vorschub beim Ruhen und Gleiten errechenbar ist. Anfänglich ist der Vorschub bei der Haftreibung am größten, später stellen sich für Haftreibung und Gleitreibung konstante Verhältnisse ein, die durch die anfänglich erzwungene Orientierung der Materialoberflächen bedingt sind. Die Verhältnisse bei der Reibung senkrecht zur ersten Schubrichtung werden besprochen, desgl. die Friktion von Stahl auf Nylon. Schmierung der Proben erniedrigt die Reibung mit einer hydrodynamischen Komponente. Keines der untersuchten flüssigen Schmiermittel konnte unter den Versuchsbedingungen kontinuierliches Gleiten von Nylon auf Nylon erreichen. Nach kurzen Bemerkungen über die physikalischen Forderungen und chemischen Gegebenheiten bei einem Schmiermittel werden diese einzeln diskutiert (Wasser, Ölsäure, n-Hexadekan, fluorierte Produkte, Siloxane, deren Gemische usw.). Gemische zeigen günstigere Schmierwirkung als ihre Einzelkomponenten, Wasser und Äthylenglykol setzen die Reibung kaum herab. Silikone schmieren Stahl auf Nylon erstaunlich gut (Gute Filmbildung auf Stahl!). Die physikalisch-chemische Diskussion der Versuchsergebnisse führt zu dem Schluß, daß Mineralöle, halogenierte KW-Stoffe, Ester und Silikone geeignete Schmiermittel für Nylon sind; verbessernde Zusätze sind langkettige Fettsäuren, Alkohole oder Amine.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Severs, E. T., J. M. Austin-Pittsburgh, **Flow Properties of Vinyl Chlorid Resin Plastisols** (Fließeigenschaften von Vinylchloriddispersionen). (Ind. Eng. Chem. **46**, 2369, 1954). (6½ S.)

Wegen der verbreiteten technischen Verwendung sog. PC-Plastisole (Dispersionen von Polyvinylchlorid in Weichmachern, ev. mit Füll-, Farb- und Stabilisatorzusätzen) wurden deren Fließeigenschaften unter verarbeitungstechnischen Gesichtspunkten bei hohen Schergeschwindigkeiten in einem Viskosimeter auf Weichmachereinfluß und Alterungsbedingungen untersucht. Das Material wird unter Gasdruck aus einer runden Öffnung gepreßt (Extrusion rheometer). Die beschriebene Anordnung gestattet 8 Proben (à 25 ml) pro Stunde zu messen mit je 6 Meßwerten pro Probe. Aus angewandtem Überdruck, ausgeflossener Menge, Ausflußzeit und Dichte wird die Schergeschwindigkeit nach dem Poiseuilleschen Gesetze errechnet. Die Korrektur für das nicht-newtonische Fließen erfolgt nach Rabinowitsch. Ferner wurde ein Streichtest (kleine Schergeschwindigkeiten) mit einem verbesserten Martinson-Coater durchgeführt. Die Meßwerte beider Methoden werden verglichen.

U. a. zeigt sich, daß Weichmachermischungen bezüglich Lagerfähigkeit, Viskositätserniedrigung usw. den Einzelkomponenten überlegen sind. Angegeben sind Viskositäten 18 Stunden nach der Plastizierung (bei 21° C gelagert) und nach 30 Tagen. Das Verhältnis des ersten zum zweiten Wert gibt eine Kennzahl, den Stabilitätsindex. An einer verschieden substituierten Weichmacherreihe wird der Einfluß von Kettenlänge, Verzweigung, Doppelbindung usw. dis-

kutiert. Lange Alkylketten im Weichmacher reduzieren die Solvatation, aromatische Gruppen steigern sie für PC. Eine zweite große Tabelle gibt die Meßwerte für Weichmachergemische und eine dritte Zusammenstellung den Einfluß erhöhter Temperatur bei der Plastizierung wieder.

K. Jäckel (Marburg/L.)

b) Elastomere

Morton, H.-Akron, **Molecular Weights of Emulsion Polydienes** (Molekulargewichte von Emulsions-Polybutadienen). (Ind. Eng. Chem. **47,** 333, 1955). (6 S.)

Bei der Emulsionspolymerisation von Butadien, Isopren und Chloropren mit Sulfol-Mercaptan kann aus seiner Abnahme die Kettenlänge des gebildeten Polymeren bzw. der Umsatz des Monomeren berechnet werden. Trägt man die $[\eta]$ der Mischung gegen den Umsatz auf, so ergibt es am Gelpunkt — dem Beginn der Vernetzung — ein Maximum. Für bei 40 und 60° C hergestelltem Polybutadien liegt er zwischen 40-60% Umsatz. Je höher der Mercaptangehalt ist (c = 0,12 - 0,26%), um so mehr Monomeres wird umgesetzt, bevor der Gelpunkt erreicht wird. Die Vernetzung tritt bei der Isoprenpolymerisation viel langsamer ein, wie die entsprechenden Kurven zeigen. Denn für den Gelpunkt bei 40-60% Umsatz sind nur 0.03—0,1% Mercaptan notwendig. Das Polychloropren verhält sich ganz anders. Auf den $[\eta]$ Umsatz-Kurven ist nur unter besonderen Bedingungen ein Maximum zu erhalten. Es wird dies auf die Bildung eines Mikrogels zurückgeführt. Es ergibt sich für die Neigung zur Gelbildung die Reihenfolge: Isopren, Butadien, Chloropren. In gleicher Weise nimmt die Verzweigung der Moleküle zu, wie der Vergleich des kinetisch errechneten mit dem viskosimetrisch bestimmten Molekulargewicht zeigt. Am Gelpunkt beträgt das Verhältnis für Isopren = 1,53, Butadien = 10, Chloropren = 21,6.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Marvel, C. S., W. S. Andersen, B. H. Weil, E. E. Ryder, H. K. Inskip, M. Passer-Urbana und W. K. Taft, B. G. Labbe-Akron, **Polymers of Butadiene with Monomers Containing Nitrile, Carboxyl and Nitro Groups** (Butadien-Polymere mit Monomeren, die Nitril, Carboxyl und Nitrogruppen enthalten). (Ind. Eng. Chem. **47,** 344, 1955). (7²/₃ S.)

Aus Butadien (1), Acrylsäure (2), Acrylnitril (3), α Methylen-d-methyladipinnitril (4), Nitrocyansäuren (5) und Cyanacrylsäuren (6) werden Co- und Terpolymere hergestellt. Die Festigkeitseigenschaften und Ölbeständigkeit werden in 17 Tabellen zusammengestellt. Im allgemeinen sind Terpolymere aus 1, 2, 3 besser als GRS, aber schlechter als Perbunan 18. Copolymere von 1,4 geben bei gut abgestimmter Mischung eine gute Öl- und Kältebeständigkeit. Mischung aus 1,6 entsprechen den 1,3-Mischungen. Ausnahmen sind nur bei konstitutionell bedingten Abschirmungswirkungen von 6 zu beobachten, bei der die Nitrilgruppe nicht mehr zur Wirksamkeit kommt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Radi, J. Lee, Britt und G. Norman-Bound Brook und New York, **Fundamental Low Temperature Retraction Studies of Natural and Synthetic Elastomers** (Untersuchungen des Kriechens von synthetischen und natürlichen Elastomeren bei tiefen Temperaturen). (Ind. Eng. Chem. **46,** 2439, 1954) (5 S.)

Um das Kriechen hochpolymerer Substanzen, die innere Spannungen haben, unter experimentell definierten Bedingungen zu erfassen, wurden verschiedene Gummisorten um 300% gedehnt und dann auf die jeweilige Versuchstemperatur abgekühlt. Im gedehnten Zustand wurden diese Proben zunächst 20 Std. konditioniert, danach entspannt und das Zusammenkriechen nach 1; 4 und 24 Stunden gemessen. Der Temperaturbereich liegt zwischen 0 und −70° C. Die Schrumpfwerte geben über den jeweiligen Zustand des Materials bei der Versuchstemperatur Aufschluß. Die entsprechenden Kurven (Längenänderung (%) als Funktion der Temperatur) unterscheiden sich bei den verschiedensten Proben stark von der üblichen s-Form. Diese Abweichung wird als Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit und des Kristallisationsgrades gedeutet. Darauf weisen insbes. Weichmacher-, Füllstoff- und andere Einflüsse hin. Die Empfindlichkeit der Testmethode zeigt sich in deutlichen Unterschieden der Meßwerte bei geringen Änderungen der Versuchsbedingungen und der Proben. Die stärkste Abweichung vom normalen Verhalten wird als temperaturbedingtes Orientierungsmaximum diskutiert. Untersucht wurden: GR-I-21, GR-I-25, GR-I-R-25, Perbunan 18, Thiokol ST, Silastin 152, Neopren FR, Naturkautschuk, GR-S.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Svetlick, J. F., H. B. Railsback, C. C. Biard u. R. P. Louthan-Bartlesville, **N-Substituted Alkylsulfenyl Dithiocarbamates as Vulcanisation Accelerators** (N-substituierte Alkylsulfenyl-Dithiocarbaminate als Vulkanisations-Beschleuniger). (Ind. Eng. Chem. **47,** 352, 1955). (4¹/₂ S.)

Versuche zeigen, daß Alkylsulfenyl-Dithiocarbaminat-Abkömmlinge primärer Amine nur sehr wenig beschleunigend wirken, ganz im Gegensatz zu den Derivaten sekundärer Amine. Der beste Beschleuniger mit gleichzeitigem guten Widerstand gegen „scorch" (vorzeitige Vernetzung durch die beim Mischen entstehende Wärme) ist N,N-Dimethyl-tert. butylsulfenyl-dithiocarbaminat (I). In einer GRS-1500-Mischung erzeugt es eine ausgezeichnete Alterungsbeständigkeit und einen 35-50% besseren scorch-Widerstand bei gleichbleibenden physikalischen Eigenschaften, als Cyclohexylbenzothiazylsulfenamid (II). I kann auch mit einem zweiten Beschleuniger verdünnt werden, ohne daß sich seine Verarbeitungswirkung verschlechtert. Auch auf Naturkautschuk wirkt es gleich gut, wie die Zahlen in den Tabellen zeigen. Mit einem Gemisch von I und II hergestellte Reifen haben eine gute Straßenbeständigkeit.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Ecker, E.-Leverkusen, **Statische und dynamische Verformungseigenschaften von Kautschukvulkanisaten und anderen Hochpolymeren.** (Schweiz. Arch. **20,** 291, 1954). (14 S.)

An Hand reichen Meßmaterials werden Deformationsvorgänge an kompakten hochpolymeren Substanzen unter verschiedensten Bedingungen diskutiert. Die dynamischen Verformungseigenschaften werden mit dem komplexen Elastizitätsmodul als Funktion der Temperatur, der Frequenz, der äußeren und inneren Spannung des Materials und der chemischen Zusammensetzung des Materials besprochen. In diesem Zusammenhange erfolgt die ausführliche Diskussion der dynamischen Schwingungsversuche bei Druckvorspannung an verschieden aufgebauten Kunststoffen. Dabei zeigt sich u. a., daß eine statische Vordeformation der Probe das Relaxationspektrum auseinanderzieht. Bei statischer Zugvorspannung nimmt die Dämpfung im allgemei-

nen mit stärkerer Vordehnung ab (Ausnahme Vulkollan!).

Die statische Druckverformung ergibt E-Moduli, die als Funktion der Temperatur denselben Verlauf wie die dynamische Federkonstante aufweisen. Das Fließen und die bleibenden Formänderungen haben analoge Maxima wie die aus den dynamischen Schwingungsversuchen ermittelten Dämpfungsmaxima.

Die Shore-Härte zeigt am gleichen Material denselben Verlauf als Funktion der Temperatur wie der statische und dynamische E-Modul. Auf die mögliche starke Temperaturabhängigkeit der Rückprallelastizität wird hingewiesen. Der Besprechung der Zerreißfestigkeit, Bruchdehnung und der Zug-Dehnungskurven vieler verschiedener Stoffe schließt sich die Diskussion des Einflusses der Verformungsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit an. Die dazu vorliegenden Meßwerte gestatten allerdings noch keine eindeutige Aussage.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Scheele, W., O. Lorenz u. W. Dummer-Hannover, **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 3. Mitt. Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide (III).** (Kautschuk u. Gummi **8**, WT 27, 1955). (4½ S.)

Die Umsetzung der Tetraalkylthiuramdisulfide (Methyl, Äthyl, Propyl) mit Naturkautschuk, sowie die Bildung des Dithiocarbaminates sind Reaktionen 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten sind umgekehrt proportional der abs. Temperatur und um so kleiner, je länger die Alkyle sind. Die Aktivierungsenergie ist von der Art der Alkyle unabhängig. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des Thiurams mit der Isoprenkette, die zur Bildung einer Hauptvalenzbrücke führen können, werden ausführlich diskutiert. Unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik und der Tatsache, daß nur 66% des Thiurams zum Dithiocarbaminat umgesetzt werden, der Rest am Kautschuk gebunden bleibt, wie Restschwefelbestimmungen zeigen, ergibt sich als Wahrscheinlichstes folgender Verlauf. Zunächst lagern sich zwei Thiuramradikale an eine Isoprendoppelbindung an. Spaltet sich nun eine ab, so entsteht eine Doppelbindung zur benachbarten Isoprenkette. Das geschieht aber nur, wenn diese im Bindungsabstand benachbart ist. Bei größerer Entfernung unterbleibt die Vernetzung, das Thiuram bleibt gebunden und tritt als Restschwefel in Erscheinung.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Charlesby, A.-Harwell (England), **La rétification du caoutchouc par le rayonnement d'une pile** (Die Vernetzung von Kautschuk durch Pile-Strahlung). (Revue Tén. Caoutchouc **32**, 39, 1955). (8 S.)

Diese Arbeit ist eine Übersetzung des in „Atomics and Atomic Technology" (London, Jan. 54) erschienenen Artikels. Kautschuk läßt sich, genau so wie Polystyrol und Polyäthylen, durch Reaktor-Strahlung (langsame, schnelle Neutronen und γ-Strahlung) vernetzen. Die Vernetzung ist der Strahlungsdosis proportional. Eine Einheit (10^{17} langsame Neutronen/cm^2) erzeugt eine Vernetzung je 90 Isoprenreste. Die Energieausbeute ist beim Kautschuk größer als beim Polystyrol und Polyäthylen, da die Doppelbindung reaktionsfähiger ist. Eine vollständige Vernetzung ist jedoch nicht möglich, da die Strahlung auch längere Ketten abbaut. Aus der Menge der zur erstmaligen Bildung unlöslichen Gels notwendiger Strahlung kann das Molekulargewicht berechnet werden, da zur Vernetzung langer Ketten weniger Brücken notwendig sind als zur Vernetzung kurzer. Weiterhin läßt sich das Molekulargewicht aus der Abhängigkeit des Sol-Gel-Verhältnisses von der Dosis, sowie aus der Viskosität des Sols berechnen, da auch die noch löslichen Ketten durch Vernetzungsstellen verlängert werden. Die drei Methoden ergeben übereinstimmende Ergebnisse und werden an Hand von Beispielen erläutert.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Hartmann, A. u. F. Glander-Hannover, **Über die Einwirkung von Ozon auf Neopren-Vulkanisate und den Einfluß einiger Alterungsschutzmittel und Füllstoffe.** (Kautschuk und Gummi **8**, WT 35, 1955). (5 S.)

Mit neun verschiedenen Alterungsschutzmitteln versehene Neoprenmischungen wurden unter Belastung bis zu 100 Minuten einer 0,025% Ozonatmosphäre bei Temperaturen von 15-50° C ausgesetzt. Die Abnahme der Zerreißfestigkeit wird bestimmt und in 8 Diagrammen aufgetragen. Um das Festigkeitsverhalten zu erklären, müssen zwei Mechanismen angenommen werden, die sich gegenseitig überlagern, der der Rißbildung und der des Rißwachstums. Die Wirkung der Alterungsschutzmittel kann durch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie des Rißwachstums gedeutet werden.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Orth, Ph.-Marl (Krs. Recklingshausen), **Tieftemperatur-Kautschuk (Cold Rubber).** (Kautschuk u. Gummi **8**, WT 40, 1955). (5 S.)

Die technologischen Eigenschaften des synth. Kautschuks werden um so besser, je tiefer seine Polymerisationstemperatur liegt. Dieses beruht auf dem Ansteigen des Molekulargewichtes; die Einheitlichkeit der Kette nimmt zu, da immer weniger Butadien in cis-1-4-Stellung eingebaut wird, bei -20° C ist der Anteil Null. Der Anteil des 1-2-Butadiens bleibt unabhängig von der Temperatur immer konstant. Aus technischen Gründen wird jedoch meist bei + 5° C gearbeitet. Eine weitere Qualitätsverbesserung um ca. 30-50% ist durch einen Harzzusatz möglich, wie die angegebenen Daten deutlich erkennen lassen. Anschließend wird über den Reaktionsverlauf der in Hüls erprobten Reaktionsansätze berichtet und vor allem darauf hingewiesen, wie verschieden sich die deutschen und die US-Emulgatoren verhalten.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Fisher, C. H.-New Orleans. **New Cotton Properties through Chemical Research** (Neue Eigenschaften von Baumwolle als Ergebnis chemischer Forschung). (Text. Res. J. **25**, 1, 1955). (10¼ S.)

Vf. ordnet in einer Tabelle die einzelnen textilen Eigenschaften nach ihrer praktischen Bedeutung, gibt in einer zweiten Tabelle an, mit welchen Eigenschaften der Faser oder des Faserrohstoffs (insbesondere dessen chemischen Eigenschaften) die verschiedenen textilen Qualitäten zusammenhängen; ferner zählt er die Verbesserungen auf, die durch Behandlung von Cellulose, insbesondere von Baumwollfasern, durch chemische Agenzien erreichbar sind, insbesondere durch Behandlung mit Aminoäthylschwefelsäure (verbesserte Anfärbbarkeit), Chloressigsäure, Akrylnitril (verbesserte Anfärbbarkeit, Hitze- und Verrottungsbeständigkeit), Propiolakton (verbesserte Anfärbbarkeit), Phosphorverbindungen sowie Bromoform-Allylsulfat (Flamm-

sicherheit); außerdem werden die Wirkungen von solchen Behandlungen besprochen, welche weniger zu chemischen Veränderungen als zur Bildung von Überzügen führen (Behandlung mit Carboxymethylcellulose, Silikonen etc.).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Nuessle, A. C., M. N. Fineman u. E. O. J. Heiges-Philadelphia, **Some Controversial Aspects of Crease Resistance of Cellulosic Fabrics** (Einige gegensätzliche Anschauungen über Knitterbeständigkeit von Geweben aus Zellulosefasern). (Text. Res. J. **25,** 24, 1955). (16½ S.)

Die Verf. untersuchen, warum sich Baumwolle und Hydratzellulosefasern bei der Knitterfestausrüstung mit synthetischen Harzen hinsichtlich Reißfestigkeit der Garne und Gewebe, der Scheuerfestigkeit, der Durchlässigkeit und Säurebeständigkeit verschieden verhalten. Verff. suchen mittels des Faserfeinbaus zu erklären, warum Baumwolle bei der Knitterfestausrüstung an Festigkeit verliert, während Hydratzellulosefasern gewinnen. Um die verschiedene Durchlässigkeit zu erklären, wird angeführt, daß Baumwollen größere Poren als Hydratzellulosefasern besitzen. Beim Chlorieren und Bügeln sinkt die Reißfestigkeit von (mit Harnstoff-Formaldehyd-Harz behandelten) Hydratzellulosegeweben weniger rasch ab (bei gleicher Chlor-Retention) als diejenige von entsprechenden Baumwollgeweben. Zur Erklärung des Mechanismus der Knittererholung wird darauf hingewiesen, daß solche Knitterfestausrüstungen, von denen man vermuten kann, daß sie die Zellulose vernetzen, die besten Resultate ergaben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Compton, J., W. R. Martin, B. H. Word, jr u. R. P. Barber-Charlottesville, **Pilot Plant Production and Properties of Cyanoethylated Cotton** (Halbtechnische Herstellung und Eigenschaften von Zyanoäthylierter Baumwolle). (Text. Res. J. **25,** 58, 1955). (18 S.)

Nach einer ausführlichen Besprechung des Feinbaus der Zellulosefaser wird das Verfahren der Behandlung von Baumwolle mittels Akrylnitril bei Gegenwart von Natronlauge im Autoklaven ausführlich beschrieben. Ferner werden die durch die Behandlung erzielten Veränderungen der Faser (hinsichtlich Feuchtigkeitsaufnahme, mechanischer Eigenschaften (einschließlich Scheuerfestigkeit), Beständigkeit gegen Säure, Hitze, Bakterien, Anfärbbarkeit usw.) dargestellt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Zahn, H. u. A. Würz-Heidelberg, **Preparation of Microbiologically Resistant Wool by Chemical Modification.** Part III: Reaction with Monofunctional Compounds. Part IV: Reaction with 1-Fluoro-2.4-Dinitrobenzene. Part V: Reaction with Bifunctional Compounds. Part VI: Quinone, Ninhydrine and Heavy Metal Salts. [Herstellung einer gegen Mikroorganismen beständigen Wolle durch chemische Modifizierung. III. Teil: Reaktion mit monofunktionellen Verbindungen. IV. Teil: Reaktion mit 1-Fluor-2.4-Dinitrobenzol. V. Teil: Reaktion mit bifunktionellen Verbindungen. VI. Teil: Chinon, Ninhydrin und Salze von Schwermetallen (für V und VI: Zahn, Würz und Räuchle)].

Die deutsche Fassung findet sich in Melliand Textilberichte **36,** 121 (1955). Siehe Referat der Teile III und IV in Kolloid-Z. **142,** 62. Im V. Teil wird die Einwirkung von 1-Fluor-5-chlor-2.4-dinitrobenzol, von 1.5- — Difluor-2.4-dinitrobenzol, 1.3 — Bis [chlormethyl] — 4.6-dimethylbenzol, p-Brom-ω-bromacetophenon, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, 4.4'-Difluor-3.3'-dinitrodiphenylsulfon, 4-Fluor-4'-chlor-3,3'-dinitro-diphenylsulfon und 4-Fluor-4'-brom-3.3'-dinitrodiphenylsulfon beschrieben. Mit Ausnahme von Benzalchlorid und Benzotrichlorid, die nur geringe Wirkung hatten, waren alle erwähnten Verbindungen gut wirksam. VI. Teil: Sowohl die Umsetzung mit 0.5%iger oder stärkerer Lösung von p-Benzochinon wie diejenige mit Ninhydrin nach Speakman ergab guten Erfolg. Bei Dinitrophenol, Merkuriazetat und verschiedenen Chromierverfahren wurden stabilisierende Wirkungen beobachtet. Die Behandlung mit Dinitrophenol schützt auch gegen Motten, diejenige mit Bis-[chlormethyl]-benzol gewährt auch einen gewissen Schutz gegen Alkalien.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kubu, E. T., F. Frei u. D. J. Montgomery-Princeton N. J., **The Stress Relaxation of Fibrous Materials.** III. Stress Relaxation of Wool Keratin in Water and in Salt Solutions. (Spannungsrelaxation von Wollkeratin in Wasser und Salzlösungen). (Textile Res. J. **7,** 659, 1954).

Wollfasern (Columbia 56's) wurden um 15% gedehnt und bei 30, 42 und 50° C einen Tag lang gewässert, anschließend wurde die Spannungsrelaxation inerhalb von 48 Std. beobachtet und daraufhin das Wasser durch 0,1 m Natriumbisulfitlösung ersetzt (pH 6).

Die kurzzeitigen Relaxationsmechanismen erweisen sich als weniger temperaturabhängig als die langzeitigen. Die Verfasser deuten den ersten Teil der Relaxationskurve mit der Spaltung von Wasserstoffbrücken durch Wasser. Die langzeitigen Relaxationsvorgänge sind mit größeren Aktivierungsenergien verknüpft. Aus der starken Entspannungsbeschleunigung durch den Bisulfitzusatz wird hier auf die Hydrolyse der Cystin-Brücken geschlossen. Gleiche Versuche bei 30° C, bei denen das Wasser durch verschiedene 0,1-n Lösungen starker Elektrolyte ersetzt wurde, zeigen stark streuende Ergebnisse. Im Rahmen der Beobachtungssicherheit zeigt der Ionenradius von Anionen (F, Cl, Br, J) und von Kationen (Li, Na, K, NH_4) keinen Einfluß auf das Relaxationsverhalten; dasselbe gilt auch für höherwertige Ionen (SO_4^{--}, Mg^{++}). Lediglich 0,1-n Eisen-III-Cloridlösung beeinflußt die Spannungsrelaxation deutlich, was auf die oxydative, die saure und die katalytische Einwirkung dieser Substanz zurückgeführt wird.

0,1-n Salzsäure statt Wasser beschleunigt die Entspannung bis zu 20%. Ähnliche Versuche wurden auch mit Cystin-Lösungen ausgeführt.

Die Verfasser unterscheiden Wasser-, Säure- und Cystin-empfindliche Bindungen in der Wolle. Sie deuten die ersten als Wasserstoff-, die zweiten als Salzbrücken und die dritten als Cystindisulfidbindungen. Die salzempfindlichen Bindungen werden als Gebiete höherer Ordnung von H-Brücken aufgefaßt.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Stingl, G. u. H. Vollenbruck-Krefeld, **Vergleich der Willows-Markert'schen Quellungsreaktion mit dem Durchschnitts-Polymerisationswert von Baumwolle.** (Mell. Text. Ber. **36,** 217, 1955). (2 S.)

Es wird untersucht, wie in Abhängigkeit von der Hypochloritschädigung einerseits der Quellungsgrad nach Willow-Markert, andererseits der Polymerisationsgrad (DP) von Baumwolle abnimmt. Bei ungeschädigter Baumwolle (DP 2500 bis 1500) treten bei der Quellungsprüfung (154 g NaOH/L) bei min-

destens zwei Drittel der Fasern gut ausgeprägte Ausstülpungen an den Faserenden auf; dieser Bruchteil sinkt bei DP 1300 auf etwa 50%. Bei DP 800 kommt die Hütchenform der Ausstülpung nur noch vereinzelt vor, bei DP 600 ist nur noch leichte wulstartige Quellung der Faserenden zu beobachten, und bei DP 500 tritt keine Quellung der Faserenden mehr auf.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Baier H., **Die Wirkung von Säuren bei Baumwolle und Reyon.** (Mell. Text. Ber. **36,** 261, 1955). (4½ S.)

Wenn man keinen größeren Festigkeitsverlust als 5 bis 6% hinnehmen will, so können bei Viskose nur bis 1.2%ige Essigsäurelösung oder 0.2%ige Milchsäurelösung, bei Kupfer-Reyon bis 0.05%ige Essigsäure- oder 0.1%ige Milchsäurelösung empfohlen werden, sofern kein zu großer Dehnungsverlust eintritt. Ameisensäurelösung führt selbst in 0.23%iger Lösung schon zu erheblichen Dehnungsverlusten. Zur Kontrolle der Säureeinwirkung benutzt Vf. die Bestimmung des Permanganatverbrauchs („Permanganatzahl"). Die so bestimmte Säureeinwirkung ist nicht genau proportional der Wasserstoffionenkonzentration, sie ist aber der Dissoziationskonstante symbat. Die Knickbruchfestigkeit reagiert noch empfindlicher auf Säureeinwirkung als die Reißfestigkeit.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Goldthwait, Ch. F. u. A. L. Murphy-New Orleans, **Special Elastic Properties of Cotton Yarn and Cloth Mercerized without Tension** (Spezielle elastische Eigenschaften von spannungslos mercerisiertem Baumwollgarn und -Tuch). (Text. Res. J. **25,** 47, 1955) (11 S.)

Es werden die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften besprochen, welche Baumwoll-Garne oder -Gewebe erfahren, wenn man sie ohne Spannung mercerisiert bzw. schrumpfen läßt. Man kann auf diese Weise eine besondere Elastizität erzielen, die für elastische Binden und dergl. wertvoll ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Cook, A. A. und N. C. Shane-Newark, N. J., **Application of Silicone Water Repellents to Cotton** (Anwendung wasserabstoßender Silikone bei Baumwolle). (Text. Res. J. **25,** 105, 1955). (5½ S.)

Die Untersuchungen beziehen sich außer auf Baumwolle bzw. Baumwollgewebe auch auf Viskose und Mischungen von Acetatfaser und Viskose. Es wird gezeigt, daß man hinsichtlich wasserabstoßender Wirkung (Regenfestigkeit), Scheuerbeständigkeit, Beständigkeit gegenüber Chemisch-Reinigen usw. besonders gute Resultate erhält, wenn man die Gewebe mit geeigneten Silikonen behandelt und insbesondere, wenn man eine Behandlung mittels methylierter Melamin-Formaldehyd-Harze zu Hilfe nimmt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Reeves, W. A., G. L. Drake, jr., O. J. McMillan, jr. u. J. D. Guthrie-New Orleans, **Insolubility in Cuprammonium Hydroxide as a Means of Detecting Crosslinking in Chemically Modified Cotton** (Unlöslichkeit in Kupferoxydammoniak als Mittel zum Nachweis der Vernetzung in chemisch veredelter Baumwolle). (Text. Res. J. **25,** 41, 1955). (6 S.)

Vf. behandeln Baumwolle mit Formaldehyd, Glyoxal, Chloräthylschwefelsäure, α, γ-Glyzerindichlorhydrin, einer Mischung von α,β- und α,γ-Glyzerindichlorhydrin, Tetrakis(oxymethyl)phosphoniumchlorid, mit Verbindungen, die eine oder mehrere N-Methylol-Gruppen enthalten, mit 1,4-Disulfato-2 Butin und Disulfatoäthyl-aminkalium. Eine im Gefolge der genannten Behandlungen eintretende Vernetzung der Zellulose gab sich durch partielle Unlöslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniak (grießige Rückstände) zu erkennen. Während aminierte Baumwolle an sich in Kupferoxydammoniak löslich ist, wurde sie durch Vernetzung, die man entweder mittels Formaldehyd oder mittels Tetrakis-(oxymethyl)phosphoniumchlorid herbeiführen konnte, darin unlöslich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Grant, J. N., L. H. Greathouse, J. D. Reid u. J. W. Weaver-New Orleans, **A Progress Report on Cyanoethylated Cotton** (Fortschrittsbericht über zyanoäthylierte Baumwolle). (Text. Res. J. **25,** 76, 1955). (8 S.)

Bei der Zyanoäthylierung von Baumwolle (Behandlung mittels Akrylnitril) wird zweckmäßig eine NaOH-Aufnahme von 15% bezogen auf Baumwollgewicht nicht überschritten. Die durch die Behandlung erzielten Änderungen der Reißfestigkeit und Dehnung von Garnen beruhen auf Änderungen des Haftvermögens der Fasern aneinander. Die Dichte der behandelten Baumwolle hängt linear vom Stickstoffgehalt ab. Hinsichtlich Anfärbbarkeit besteht große Ähnlichkeit mit Polyakrylnitrilfaser (Verwendung von Kuproionen als Schlepper).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Meyer, W.-Wuppertal, **Fortschritte auf dem Gebiet der Chemiefasern.** Von der Herbsttagung der Arbeitsgemeinschaft Deutscher Textil-Ingenieure im VDI am 15. u. 16. 9. 1954 in Freiburg/Breisgau. (VDI-Z. **97,** 46, 1955) (2½ S.)

Die gedrängt behandelten Vorträge befassen sich im einzelnen mit folgenden Themen:

Das Makromolekül als Baustein der Faserstoffe — Fortschritte der Herstellung und Verarbeitung von Cupra-Rayon — Neues von der Azetatfaser — Die Verarbeitung synthetischer Fasern — Faserstruktur und Verarbeitung — Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Kupferzellwolle — Das Windeproblem in der Spinnerei — Fortschritte auf dem Gebiet der Weberei unter besonderer Berücksichtigung der Chemiefaser — Fachschrifttum im Dienste der Textilindustrie.

F. Peters (Hagen)

Hipp, N. J., M. L. Groves, T. L. McMeekin-Philadelphia, **Tensile Properties of Bristle Fibers Made from α- und β-Casein** (Dehnungseigenschaften von α- und β-Kaseinfasern). (Textile Res. J. **7,** 618, 1954). (5½ S.)

Die Dehnungseigenschaften von handelsüblichem Kasein und von α- bez. β-Kasein werden verglichen. Bei 95—100° C wurden die Fäden aus einer Düse gepreßt, unter Wasser aufgewickelt und im unverstreckten bez. verstreckten Zustand verschiedenen Härtungsverfahren (Formalin- bzw. Chinonhärtung) unterworfen. Mit einem Scott-1-P2 Serigraphen (konstante Belastungsgeschwindigkeit) wurde die Bruchdehnung gemessen, die Spannungs-Dehnungseigenschaften mit dem Snooke-Harris Fadenester (konstante Verlängerungsgeschwindigkeit) bei 23° C und 50% r. F. in trocknem und nassen Zustand; ferner wurde der Knotentest (ASTM D 458-48 T) zur Bestimmung der Flexibilität durchgeführt. Die Ergebnisse sind jeweils über 10 Messungen gemittelt und tabelliert. Reines β-Kasein und 85%iges β-Kasein zeigen naß und trocken nach Dehnung die beste

mechanische Veredlung. Allgemein ist die Chinonhärtung der mit Formalin überlegen. Verstreckung setzt die Flexibilität herab. Die Dehnbarkeit nimmt mit steigender Orientierung beim trocknen Kasein zu, beim nassen dagegen ab. Partiell gehärtetes α- und β-Kasein erhält durch die mittels Verstreckung der Fäden erzwungene Orientierung die besten mechanischen Eigenschaften. Zur Deutung des molekularen Vorganges werden verschiedene Theorien des Härtungsprozesses herangezogen.

K. Jäckel (Marburg/L.)

c) Textilveredlung

Getchell, N. F., **Cotton Quality Study. III. Resistence to Soiling** (Studie über Baumwollqualität. III. Beständigkeit gegen Anschmutzung). (Textile Res. J. **25,** 150, 1955). (44 S.)

Es werden die Kräfte besprochen, die zur Aufnahme und zur Bindung der Schmutzteilchen führen darunter auch die elektrostatischen Kräfte und die Bindung mittels Öl), sodann die Meßmethoden (Verwendung von oberflächenaktiven Stoffen; Methode der rotierenden Scheibe (modifizierter Scheuerprüfer von Schiefer), die Methode von Compton und Hart unter Benutzung von Faserstückchen und Ruß, die Zählmethode von Masland bzw. Utermohlen bzw. Fortess, ferner die drei AATCC-Methoden: Blasmethode, die Methode der Anschmutzung auf dem Fußboden, die Methode der gemeinsamen Waschung im Launderometer (Tumbler Test), schließlich die Prüfung der Anschmutzung bei Berührung mit der Haut (Collar Test). Unter der chemischen Methode zur Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Anschmutzung werden das Mercerisieren, die partielle Acetylierung und Karboxymethylierung, die Herstellung von Überzügen aus plastischen Massen, die Behandlung mit wasserabstoßenden Mitteln und Mitteln zur Erhöhung der Knitterechtheit besonders erwähnt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Peters, R. H. u. H. H. Sumner-Manchester, **The Affinities of Vat Dyes in Relation to their Constitutions** (Die Affinitäten von Küpenfarbstoffen in Abhängigkeit von ihrer Konstitution). (J. Soc. Dyers Col. **71,** 130, 1955). (8½ S.)

Die Affinität von einer Reihe von miteinander verwandten Anthrachinon- und carbocyklischen Küpenfarbstoffen zu Chemiekupferseide geht mit den Van der Waalsschen Kräften parallel. Um sowohl eine maximale Wirkung der Van der Waalsschen Kräfte wie der Wasserstoffbrücken zu erzielen, muß das Farbstoffmolekül 1. planaren Bau haben, 2. möglichst konjugierte Doppelbindungen haben und 3. eine zur Wasserstoffbrückenbildung befähigte Gruppe besitzen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kling, W.-Düsseldorf, **Die Ionogenität von grenzflächenaktiven Verbindungen und ihre Auswirkungen bei der Naßveredlung.** (Melliand Text. Ber. **36,** 166, 1955). (7⅓ S.)

Aus elektrokinetischen Untersuchungen geht hervor, daß die schon in reinem Wasser vorhandene negative elektrische Ladung der gebräuchlichen Textilfasern und der wichtigsten Schmutzpigmente durch anionaktive Stoffe verstärkt, durch nichtionogene nur wenig beeinflußt und durch kationaktive schon bei kleinen Konzentrationen in eine positive Ladung umgekehrt wird. Die Vermehrung der negativen Ladung durch anionaktive Produkte bewirkt eine verstärkte elektrostatische Abstoßung zwischen Faser und Schmutz beim Waschvorgang und trägt dadurch zur Waschwirkung bei. Bei kationaktiven Stoffen tritt im Bereich zwischen den beiden Umladungskonzentrationen für die Faser und den Schmutz eine elektrostatische Anziehung und damit eine Inversion der Waschwirkung ein. Bei nichtionogenen Waschmitteln ist kein elektrostatischer Beitrag zur Waschwirkung vorhanden. Die elektrischen Ladungsverhältnisse spielen außer beim Waschen auch bei anderen Textilveredlungsvorgängen, z. B. beim Färben und Mattieren, eine wesentliche Rolle.

H. Lange (Düsseldorf)

Bird, C. L., P. Harris u. F. Manchester-Leeds, **The Dyeing of Acetate Rayon with Disperse Dyes. III. The Influence of Dispersing Agents on the Rate of Dyeing** (Das Färben von endlosem Azetatfaden mit Dispersionsfarbstoffen. III. Der Einfluß der Dispergiermittel auf die Geschwindigkeit der Anfärbung). (J. Soc. Dyers Col. **71,** 139, 1955). (4 S.)

Setzt man Dispergiermittel zu Färbebädern hinzu, so besteht ihr Effekt normalerweise darin, daß die Farbstoffsuspension stabilisiert wird und Aufziehgeschwindigkeit und Farbbadausnützung vermindert wird. Bei einigen Farbstoffen wird jedoch ein umgekehrter Effekt beobachtet; dieser beruht vermutlich darauf, daß die Auflösungsgeschwindigkeit der kristallinen Farbstoffpartikel durch die Dispergiermittel erhöht wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Frick, J. G. jr., J. W. Weaver u. J. D. Reid-New Orleans, **Flame-Resistant Cotton Fabrics: An Emulsion Treatment Using an Organic Phosphorus-Bromine Polymer** (Unbrennbare Baumwollgewebe durch Behandlung mit einer Emulsion unter Verwendung organischer phosphor- und bromhaltiger Polymerer). (Text. Res. J. **25,** 100, 1955). (5¼ S.)

Aus Bromoform und Triallylphosphat bekommt man bei Gegenwart von Polyvinylalkohol (als Emulgator), Natriumbikarbonat, Wasser und Kaliumpersulfat bei erhöhter Temperatur in exothermer Reaktionen ein Polymerisat; wird dieses in wäßriger Lösung emulgiert und Baumwolle damit behandelt, so wird sie flammsicher und bleibt dies auch bei wiederholtem Waschen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Vold, R. D. und A. K. Phansalkar-Los Angeles, **Adsorption and Deposition of Carbon on Cotton from Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate** (Adsorption und Aufziehen von Ruß auf Baumwolle aus Natriumdodecylsulfatlösungen). (Recueil **74,** 11, 1955). (10½ S.)

Das Aufziehen von Ruß auf Baumwolle aus wäßrigen Lösungen von Natriumdodecylsulfat (NaDS) wurde in Abhängigkeit von der NaDS-Konzentration gemessen. Die optimale Konzentration für die Unterdrückung des Aufziehens liegt weit unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k. Ferner wurden die Adsorptionsisothermen von NaDS an Ruß und an Baumwolle bei 25° C bestimmt. Bei c_k ändert sich der Anstieg der Isothermen; nach Erreichen eines Maximums oberhalb c_k fallen die Isothermen wieder ab. Schließlich wurde der Einfluß der NaDS-Konzentration auf die Größe der Rußaggregate untersucht; sie nimmt in einem verhältnismäßig kleinen Konzentrationsintervall weil unterhalb c_k stark ab. Der Abfall der Adsorptionsisothermen kann weder durch die Abnahme der Kon-

zentration der Dodecylsulfat-Einzelionen oberhalb c_k, noch durch eine Zustandsänderung des adsorbierten Filmes erklärt werden. Die Kurve für das Aufziehen von Ruß auf Baumwolle läßt keine einfache Beziehung zur Adsorption von NaDS, zur Größe der Rußaggregate und zum Zetapotential erkennen.

H. Lange (Düsseldorf)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Crowley, M. S. u. A. P. Welch, **Die Dispergierung der Tonteilchen durch Ultraschall.** (Bull. Amer. Ceram. Soc. **1954,** Heft 9). (Übersetzung ins Französische: L'Ind. Céramique **1955,** Nr. 461, S. 38). (5½ S.) (Referiert nach der französischen Übersetzung).

Verff. verwenden zur Beschallung ein Gerät der General Electric Co, Modell 866 5966 G 3; Frequenz 1 Megahertz. Konzentration der Kaolin-Suspension: 70 mg/70 ccm doppelt destilliertes Wasser. Kaolin: Florida. Die Beschallung geschieht mit oder ohne Zusatz von 0,25% eines Präparates „Daxad 23", über das keinerlei Angaben gemacht werden. Die Dispergierung wird nephelometrisch gemessen in dem Sinne, daß eine stärkere Trübung, d. h. geringere Transparenz größere Dispersion anzeigt. Es ergibt sich, daß Tonsuspensionen ohne Zusatz von „Daxad 23" zwar innerhalb einer Beschallungszeit von 10 Min. dispergiert werden, daß aber bei weiterer Behandlung wieder Agglomeration und Flokkung eintritt. Die Transparenz/Zeit-Kurven weisen also ein Minimum (= Maximum der Dispergierung) und ein Maximum (Agglomeration) auf.

Suspensionen mit Zusatz von „Daxad 23" zeigen das Maximum der Dispersion wesentlich früher und intensiver als ohne „Daxad 23". Mikroskopische Aufnahmen der beschallten und unbeschallten Suspensionen bestätigen dies. Die pH-Werte der Tonsuspensionen werden bei der Beschallung kleiner, was auf die Bildung von HNO_3 (vermutlich aus Luft) und auf das Infreiheitsetzen adsorbierter Salze zurückgeführt wird. Die Temperatur der Suspensionen steigt während der Beschallung innerhalb 20 Min. von 0° auf ca. 30° C. Unter Agglomeration wird der Zusammenhalt von Tonteilchen verschiedener Größe verstanden, verursacht durch die Anwesenheit eines Bindemittels (mortier) unbekannter Zusammensetzung, aber wahrscheinlich aus kolloiden Tonteilchen (mit oder ohne lösliche Anteile) bestehend.

Anmerkung des Referenten:

Es ist auffallend, daß seit einigen Jahren in zunehmendem Maße besonders in amerikanischen technisch-wissenschaftlichen Publikationen die Gepflogenheit herrscht, die Wirkungsweise von Praeparaten zu beschreiben, ohne die Natur des Praeparates bekannt zu geben. Das bezieht sich auch auf die vorliegende Arbeit betreffs des Praeparates „Daxad 23". Da dieses Praeparat in der Untersuchung eine entscheidende Rolle spielt, verliert die Arbeit an wissenschaftlichem Wert, wenn man nicht in der Lage ist, den Chemismus oder Mechanismus der Vorgänge zu beurteilen. Es erhebt sich die Frage, ob solche, in ihrer Durchführung sonst sehr schönen Arbeiten dann nicht nur den Charakter einer wisenschaftlich verbrämten Propagandaschrift annehmen. Die objektive Wissenschaft muß ein solches Verfahren ablehnen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Nicol, A., M. Dominé-Bergès und R. Chazot-Paris, **Etude du phénomène de frittage, en relation avec le retrait, pour des poudres minérales non metalliques** (Studie über das Phänomen der Frittung pulverförmiger nichtmetallischer anorganischer Stoffe in Bezug auf die Schwindung). (Bull. Soc. Chim. France 1323, **1954).** (14 S.)

Verff. versuchen, das Problem der Frittung von Salzen und Oxyden auf den Vorgang der Kristallbildung bzw. Kristallperfektion zurückzuführen, indem sie die beim Erhitzen und Wiedererhitzen von Preßformlingen auftretende Schwindung, gemessen mit einem Chevenard-Dilatometer, zur Grundlage ihrer Untersuchungen machen. Denn eine auf bestimmte Temperatur vorerhitzte Probe behält zwar alle ihre charakteristischen Eigenschaften, verliert aber mehr oder weniger die Fähigkeit zur Schwindung. Verff. zeigen, daß der Grad der Schwindung abhängig ist vom Kristallsystem, derart, daß kubische und tetragonale Stoffe die geringste, hexagonale eine mittlere, orthorhombische und trikline hohe Schwindung erleiden, daß sie aber beim (fast) amorphen bzw. glasigen Zustand bei weitem am größten ist. Hier liegen dann auch die besten Voraussetzungen für eine ausgeprägte Frittung. Diese geht in 3 Stufen mit jeweils charakteristischer Schwindung vor sich: Bildung und Wachstum zunächst kleinster Kristalle im Innern der Körner (starke Schwindung), beginnende Kristallkohäsion (geringe Schwindung), Vereinigung kleinster Kristallite zu größeren (starke Schwindung).

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Sabatier, G.-Paris, **Cinétique de la déshydratation de quelques silicates** (Kinetik der Entwässerung einiger Silikate). (J. Chim. Phys. **52,** 60. 1955). (5 S.)

Mittels einer Thermowaage (Chevenard) wird die thermische Dissoziation von Talk, Kaolinit, Pyrophyllit und Muskovit verfolgt. Ist q/Q das Verhältnis von innerhalb einer bestimmten Zeit isotherm abgegebenem Wasser zum Gesamtverlust an Wasser, so ergeben sich für Kaolinit und Talk nahezu gleiche Kurvenzüge, aber andere für Pyrophyllit und für Muskovit, was darauf zurückgeführt wird, daß das Gitter der ersteren beiden Silikate bei der Entwässerung zusammenbricht, während das der letzteren nur geringfügig beeinflußt wird. Im ersteren Falle nähert sich die Dissoziation einer Reaktion erster Ordnung. Die Temperaturkoeffizienten folgen dem Gesetz von Arrhenius; die Aktivationsenergien schwanken zwischen 40 und 100 kcal. Die bei konstanter Temperatur erhaltenen Werte von q/Q lassen sich für eine Erhitzung mit steigender Temperatur durch Veränderung der Reaktionszeit reproduzieren.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Dietzel, A. und H. Scholze-Würzburg, **Untersuchungen im System $B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$.** (Glastechnische Berichte **28,** 47. 1955). (4 S.)

Das System ist sowohl keramisch als auch glastechnisch interessant in Hinsicht auf die Reaktion der Glasphase mit dem Wannen- bzw. Hafenmaterial. Infolgedessen beschränkt sich die Untersuchung auf den mullitnahen Teil des Systems. Es ergibt sich aus Lichtbrechungsmessungen, daß das Al-Ion sowohl in Vierer- als auch in Sechserkoordination vorliegt, daß aber die erstere mit steigendem SiO_2-Gehalt zunimmt. Die Liquidustemperaturen des Mullitfeldes werden durch B_2O_3-Zusatz nur geringfügige erniedrigt. In die Multiphase wird mit steigendem B_2O_3-Zusatz B eingebaut, was auf eine Mischkristallbildung Mullit/9 $Al_2O_3 \cdot 2\,B_2O_3$ hindeutet. Das Röntgenogramm der Mullitphase mit 8% B_2O_3 bleibt unver-

dert. Ternäre Verbindungsbildung findet anscheinend nicht statt. Durch den Einbau von B wird die Reaktionsfähigkeit der Kristallphase erhöht; gleichzeitig steigt die Dichte.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Plötze, E., A. Rubin und A. Zwetsch-Saarbrücken und Mettlach/Saar, **Experimentelle Grundlagen für Feuchtigkeitsmessungen an keramischen Preßmassen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32,** 1955, 18). (4 S.)

Ziel der Arbeit ist, zu untersuchen, inwieweit verschiedene Methoden der H_2O-Bestimmung an trockenen keramischen Preßmassen den gegebenen Anforderungen der Technik entsprechen. Die untersuchten Methoden sind: 1) Gravimetrische Methode. Bestimmen durch Trocknen und Wägen. Liefert zwar die genauesten Werte, erfordert aber zu lange Zeit. Für Betriebskontrolle deshalb ungeeignet. 2) Messung des elektrischen Widerstandes an Preßkörpern zeigte im interessierenden Bereich von 4–8% H_2O einen sehr geringen Effekt und einen Meßfehler von > 15%, außerdem starken Einfluß des Raumgewichtes des Pulvers. 3) Messung der DK wird von der örtlich verschiedenen Hydratation der Kristallite beeinflußt und erlaubt keine genaue Feuchtigkeitsbestimmung. 4) Optische Methode: Obgleich keramische Preßmassen eine vom H_2O-Gehalt abhängige unterschiedliche Graufärbung zeigen, ist die Messung der reflektierten Lichtintensität in Prozenten der einfallenden mit dem Leitz-Photometer „Leifo" nicht genügend genau. 5) Dampfdruckmessungen im Autoklaven. Solange flüssige und Dampfphase koexistieren, steigt der Dampfdruck exponentiell an, wird aber eine lineare Temperaturfunktion, wenn infolge Verdampfung die flüssige Phase verschwindet. Da im Temperaturgebiet von 250—300° die Abgabe von Kristallwasser aus Kaolinit, Illit und Montmorillonit zu vernachlässigen ist, und da die Meßwerte sehr genau sind, so konnte eine vollautomatische Autoklavenapparatur konstruiert werden, die bei geringer Meßzeit den betrieblichen Anforderungen genügt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kerstan, W.-Frankfurt (Main), **Die Weißtrübung keramischer Glasuren.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31,** 1954, 404). (4½ S.)

Nach dem Gesetz von Fresnel sollte die Trübung einer Glasur in erster Linie von der Größe der Differenz der Brechungsexponenten zwischen Fritte und Trübungsmittel abhängen. In der Glasurenpraxis werden aber sehr oft andere Verhältnisse gefunden, weil neben diesen optischen Konstanten auch die Teilchenform und Teilchengröße des Trübungsmittels, also die Anzahl der optischen Grenzflächen einen beträchtlichen Einfluß ausüben. Verf. unterscheidet 4 Typen der Glasurtrübung: 1) Trübungsmittel sind in der Glasur unlöslich (SnO_2, ZrO_2, CeO_2). 2) Trübungsmittel wird in der Glasur gelöst und beim Abkühlen in der gleichen oder einer anderen Form wieder ausgeschieden (SnO_2, ZrO_2, Sb_2O_3, TiO_2, Pb-Arsenat; die ersteren beiden Oxyde stellen Übergänge vom Typus 1 zu 2 dar). 3) Trübung durch Entmischungserscheinungen innerhalb der Glasur beim Abkühlen (Ca-Borat, Zn-Borat), wobei die gebildeten Gläser erstarrte Emulsionen sind. 4) Gastrübung durch thermische oder chemische Umsetzungen innerhalb der geschmolzenen Glasur. Auf diese Fälle geht Verf. nicht weiter ein. Als eine Kombination von Fest- und Gastrübung ist die mit CeO_2 bekannt, wobei sich CeO_2 in der Schmelze in Ce_2O_3 und Sauerstoff zersetzt. Von allen derzeit gebräuchlichen Glasurtrübungsmitteln haben die auf Zirkonbasis (ZrO_2, $ZrSiO_4$) die besten Aussichten auf Weiterentwicklung.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Schwarz, A.-Berlin, **Fortschritte auf dem Gebiet des Metallisierens.** Kathodenzerstäubung, Anodenzerstäubung, Hochvakuumbedampfung und Zersetzen gasförmiger Metallverbindungen. (VDI-Z. **96,** 1009, 1954). (4 S.)

Bei der Kathoden- und Anodenzerstäubung werden durch eine anomale Glimmentladung, d. h. hohen Entladungsstrom, oder durch Elektronenbeschuß im Hochvakuum Metallatome aus dem Gitterverband der festen Elektrodensubstanz gelöst, die sich zum Teil in der kälteren Umgebung als zusammenhängende Metallschicht absetzen. Bringt man das Metall einer Kathode durch Aufheizen (im Hochvakuum) in den schmelzflüssigen Zustand, so werden Dampfteilchen aus der Schmelze abgelöst und in der kälteren Umgebung niedergeschlagen. In neuerer Zeit erzeugt man dünne Schichten — vor allem von hochschmelzenden Metallen, durch Zersetzen gasförmiger Metallverbindungen. — Über diese Art des Metallisierens und über das Arbeitsverfahren wird eine Übersicht gegeben.

F. Peters (Hagen)

Ginsberg, H. u. F. Baumann-Bonn, **Chemischer Angriff auf ungeschütztes Aluminium und Ablauf des Glänzvorganges.** (Metall **9,** 160, 1955). (4 S.)

Der Einfluß der Oberflächenbehandlung, insbesondere der Glänzbehandlung auf das Verhalten des Metalles in essigsaurer, oxydischer Kochsalzlösung wurde an verschiedenen Aluminiumqualitäten untersucht. Es sollte geklärt werden, ob man bei anodisch oder chemisch geglänzten Oberflächen auf eine nachfolgende Eloxierung verzichten kann, wie das z. B. bei walzblanken oder mechanisch polierten Oberflächen üblich ist, oder ob eine erhöhte chemische Angreifbarkeit der geglänzten Oberfläche eine Schutzbehandlung notwendig macht. Die Untersuchungen zeigten, daß man grundsätzlich auf eine nachfolgende Eloxierung nicht verzichten sollte.

F. Peters (Hagen)

Altenpohl, D.-Singen (Hohentwiel). **Korrosionsschutz des Aluminiums durch natürliche oder verstärkte Oxydschichten: Neuere Untersuchungen.** (Metall **9,** 164, 1955). (7½ S.)

Über die verschiedenen Oxydschichten auf Aluminium wird an Hand neuerer Untersuchungen ein Überblick gegeben. Diese Schichten liegen als natürliche oder künstlich verstärkte Oxydhäute oder als Korrosionsprodukte vor. Die Luftoxydhaut besteht aus der barrier-layer mit einer Dicke von etwa 50 Å und einer darüber liegenden porösen Schicht, deren Dicke und Hydratisierung von Zeit und Temperatur der Einwirkung von Wasserdampf abhängt. Bei Bewitterung erreicht die Luftoxydhaut nach einigen Wochen eine Dicke von 0.01 µ, nach 1—2 Jahren von 1 µ. Derartige Oxydhäute üben eine Korrosionsschutzwirkung aus, die die der barrier-layer um das 2—3-fache übersteigt. Oberhalb von 75° C wächst bei Einwirkung von Wasser oder Dampf über der barrier-layer eine kristalline Böhmitschicht, die eine Dicke von einigen µ erreicht und eine 8- bis 30-fach höhere Korrosionsschutzwirkung als die Luftoxydhaut erreichen kann.

Nach dem Entoxydieren oder Beizen von Aluminium ist die Oberfläche mit einem Oxydhydratfilm bedeckt, der beim Beizprozeß oder beim Nachspülen entstehen kann und beim Lagern des getrockneten Gegenstandes weiterwächst.

Wenn Eloxal- oder MBV-Schichten in Lösung gehen oder lokal zerstört werden, kann der Angriff auf das Grundmetall schneller erfolgen, als wenn lediglich die natürliche Oxydhaut oder eine Böhmitschicht vorhanden gewesen wäre. Man kann die barrierlayer im unteren Teil von Eloxal- oder Böhmitfilmen durch anodische Behandlung im Elektrolyten mit geringem Lösungsvermögen für Aluminiumoxyd (z. B. Borsäure) verstärken und dadurch den Korrosionswiderstand erhöhen. Auf diese Weise können Eloxalschichten erzeugt werden, die trotz offener Poren einen guten Korrosionsschutz geben.

F. Peters (Hagen)

Kossel, Walter-Tübingen, **Zur Kinematik des plastischen Gleitens.** Einige Modellbeobachtungen. (Z. Metallk. **45,** 476, 1954). (8 S.)

In Anlehnung an Vorstellungen, die Parallelen zwischen linearem Wachstum eines Kristalls und dem Laufen von Versetzungen bei der plastischen Verformung eines Kristalls zur Grundlage haben, werden Modellbetrachtungen über die Kinematik dieser Versetzungen angestellt. Modellversuche mit der Braggschen Blasenmethode gestatten Bahnbilder der Bewegungen einzelner Bausteine eines dichtgepackten Gitters zu erfassen, wenn dieses Gitter elastischen oder plastischen Deformationen unterworfen wird. Aus der Kontur der jeweils beobachteten Blasenfelder (als Modell einer Oberfläche von einem räumlichen Gebilde) wird auf die Bewegungsmöglichkeiten im Inneren geschlossen, um die auf deformierten Kristallen u. U. sichtbaren Gleitlinien, Gleitlamellen und Gleitpakete besser deuten zu können. Aus der Aufeinanderfolge von Einzelvorgängen und dem gleichzeitigen Stattfinden solcher Gleiterscheinungen können sich verschiedenartige Gleitbilder an einer freien Oberfläche ergeben. Insbesondere können große Gleitflächen durch zeitlich und räumlich unterschiedlich abgelaufene Einzelvorgänge verursacht sein. An Hand der Versuchsergebnisse werden die Formänderungen eines Einkristalls bei plastischer Verformung (Dehnung) in der Reihenfolge der beobachteten Einzelereignisse erläutert.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Wellinger, K. und E. Keil-Stuttgart, **Untersuchungen über den Einfluß einer Erwärmung auf Kaltverformung und Eigenspannung.** (Schweiz. Arch. **20,** 264, 1954). (5 S.)

An Proben aus Kesselblech (Werkstoff: 20 MnMo 4) wurden Zeitstandversuche mit Zug- und Torsionsbelastungen durchgeführt. Die Zeitstandversuche mit Zugbelastung (DIN 50117-118) ergaben für 20% kaltverstreckte Proben zwischen 350° und 500° C keine bemerkenswerten Unterschiede in der Dehnungsgeschwindigkeit. Der ungereckte Werkstoff wies aber nach Entlastung relativ starke bleibende Dehnungen auf. Die Kriechgrenze (DVM) beim verstreckten Material hängt bei niedrigen Temperaturen deutlich von der Dehnungsgeschwindigkeit ab. Die Versuche mit Torsionsbelastung ergaben, daß die verstreckten Stäbe gegenüber den unbehandelten eine wesentlich höhere Streckgrenze aufweisen. Weiterhin werden Messungen mit Zwischenabkühlung, Restdrehmomente und der Drehmomentabfall diskutiert. Die experimentellen Anordnungen sind beschrieben.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Winter, E. R. S.-Birmingham. **The Oxidation of Copper and Zinc** (Die Oxydation von Kupfer und Zink). (J. Chem. Soc. **1954,** 3342). (2 S.)

Bei der Oxydation von Zinkfolie mit einem Gemisch von $^{16}O_2$ und $^{18}O_2$ bei 370—400° C und ca. 3 cm Anfangsdruck findet die Reaktion

$$^{16}O_2 + {}^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{16}O{}^{18}O$$

nicht statt. Hingegen wird die Einstellung dieses Isotopengleichgewichts unter gleichen Bedingungen durch fein gepulvertes Zinkoxyd, welches Zinkatome auf Zwischengitterplätzen Zn_i enthält, katalysiert. Hierfür wird die Reaktion

$$Zn_i + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O^-_{(ads)} + Zn_i^{2+}$$

mit nachfolgender Rekombination der über die Oberfläche beweglichen $O^-_{(ads)}$ verantwortlich gemacht. Bei dem auf der Metallunterlage wachsenden Oxydfilm jedoch, wo die Zn_i viel beweglicher sind, diffundieren diese aus der Grenzfläche Metall-Oxyd an reguläre Gitterplätze, wobei gleichzeitig die $O^-_{(ads)}$ unter Aufnahme je eines zweiten Elektrons in das Gitter eingebaut werden, so daß der Isotopenaustausch ausbleibt. Auch bei der Oxydation von Kupfer bei 50—110° C stellt sich das Isotopengleichgewicht nicht ein.

H. Lange (Düsseldorf)

Cramer, J.-Braunschweig, **Untersuchungen an Metalloberflächen mit Exo- und Photoelektronen.** (Metalloberfläche A. **9,** 1, 1955). (5½ S.)

Wird ein Körper auf höhere Temperatur erhitzt, mit genügend kurzwelligem Licht bestrahlt oder mit beschleunigten Teilchen beschossen, sendet er Elektronen aus. Wird die Energie für die Befreiung der Elektronen nicht von außen geliefert, sondern in der Oberfläche metallischer oder nicht-metallischer Substanzen durch exotherme Prozesse frei, kann auch dies zu einer Elektronenemission Anlaß geben. Diese Erscheinung tritt nach mechanischer Bearbeitung, bei Erholungs- und Rekristallisationsvorgängen, bei exothermen Umwandlungen und chemischen Prozessen, bei Nichtmetallen auch nach einer Bestrahlung mit Röntgenstrahlen oder ultraviolettem Licht auf, die im Festkörper angeregte Zustände hervorrufen kann. Temperaturänderungen und langwelliges Licht beeinflussen diese Emission. Diese Exoelektronen ermöglichen neuartige Untersuchungen an Oberflächen von Metallen und Nichtmetallen.

Die zum Nachweis der Elektronen benutzten Apparaturen werden beschrieben, und an einigen Beispielen wird die Einsatzmöglichkeit der neuen Methode für Untersuchungen an metallischen Oberflächen aufgezeigt.

F. Peters (Hagen)

King, C. V. u. E. Hillner-New York, **Korrosions-Inhibition in sauren Lösungen.** (J. Electrochem. Soc. 101. 79, 1954). (4½ S.)

Zylinder von Eisen, Zink und Cadmium rotierten in einer stark korrodierenden Säurelösung, die Nitrationen als Depolarisator enthielt. Zur Lösung wurden 3 Arten von Inhibitoren zugegeben: 1) Bichromat-Ionen mit Zusätzen von komplexbildenden oder mit Metallionen gelbildenden Stoffen, 2) Netz- oder Emulgiermittel, welche stark absorbiert werden, 3) ein Reagenz, welches stark unlösliche Niederschläge mit Ferro- und Ferri-Ionen bildet.

Die Wirksamkeit dieser verschiedenen Inhibitoren wurde gemessen.

F. Peters (Hagen)

Meyerhans-Basel, **Bindemittel aus der Klasse Äthoxylinharze und deren Verwendung zur Herstellung von Magnet-Systemen.** (Werkstatt und Betrieb **87,** 409, 1954). (4½ S.)

In neuerer Zeit hat sich das Verbinden von Metall mit Hilfe von Kunstharzen eingeführt. Die Haftfähigkeit der Äthoxylinharze an Metallen und an anderen Werkstoffen ist ein Kennzeichen der Araldite-produkte, die sich heute zur Lösung verschiedenartiger Verbindungsprobleme heranziehen lassen. Als Beispiel wird die Herstellung von Magnetsystemen herausgegriffen. Nach einer Übersicht über die Eigenschaften und die sich daraus ergebenden Verwendungsmöglichkeiten der Araldit-bindemittel wird die Verbindung der heißhärtenden Typen I und XV besprochen und nach Darlegung der allgemeinen Voraussetzungen für das Verkleben von Metallen die Herstellung von Magnet-Systemen beschrieben.

F. Peters (Hagen)

Bauer, H.-München, **Patente über das chemische und elektrochemische Polieren und Glänzen von Metalloberflächen seit 1940.** (Metalloberfläche A 9, 1955). (6 S.)

Die Zusammenstellung betrifft das chemische Glänzen von Aluminium und seinen Legierungen, von Magnesium, von Eisen und Stahl, von Kupfer, Nickel und seinen Legierungen, von Zink u. Cadmium und das elektrochemische Glänzen von Aluminium u. seinen Legierungen, von Magnesium u. seinen Legierungen, von Eisen u. Stahl, von Nickel und Chrom und ihren Legierungen, von Kupfer und seinen Legierungen, von Zink, Cadmium und ihren Legierungen sowie das elektrochemische Glänzen der Edelmetalle. Die Zusammenstellungen zeigen, daß es an sich ältere elektrochemische Glänzen sich neben dem neueren chemischen Glänzen bis in die jüngste Zeit behauptet hat.

F. Peters (Hagen)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Waetjen, C. H., **Le Rôle des lubrifiants dans le travail des métaux** (Die Bedeutung der Schneideöle und Kühlflüssigkeiten bei der Bearbeitung von Metallen). (Schweiz. Arch. **21,** 20, 1955). (5½ S.)

Die gesteigerten Anforderungen der Industrie in bezug auf die Präzision und Geschwindigkeit der maschinellen Bearbeitung von Metallen und deren Legierungen stellen immer neue Probleme, deren Lösung bei der richtigen Wahl geeigneter Kühlmittel und Schneideöle liegt.

Nach einer Definition der verschiedenen bei der Metallbearbeitung auftretenden Prozesse, wie Drehen, Bohren usw., geht der Verfasser auf die verschiedenen gebräuchlichen Schmiermittel, ihre chemische Zusammensetzung und ihre physikalische Wirkung ein.

Es wird eine Prüfmethode ausgearbeitet, die eine Leistung eines Öles bei verschiedenartigen Arbeitsprozessen ermöglicht.

E. Koch (Frankfurt/Main)

Buchholz, H. H.-Braunschweig, **Einfluß des Gasgehaltes auf das dielektrische Verhalten von Isolierölen.** (ETZ A **75,** 763, 1954). (5½ S.)

Gelöste Gase verschlechtern die dieelektrischen Eigenschaften von Isolierflüssigkeiten im wesentlichen durch die Hohlraumbildung. Dieses wird durch Übersättigung des Öles mit Fremdgas, suspendierte Beimengungen, insbesondere Fasern, Verunreinigungen und Inhomogenitäten der Elektrodenoberfläche, Unterdruck und Druckwellen, die örtlich auch durch Strömungswellen bedingt sein können, hervorgerufen. Durch die erhebliche Gasabsorption von Fasern und suspendierten Beimengungen und die Gasausscheidung bei verhältnismäßig geringen Unterdrücken von etwa 200 Torr ist die Gefahr erheblich, daß in einem Dielektrikum unter Betriebsbedingungen Hohlraumbildung einsetzt. Daher ist es in der Praxis meist erforderlich, Öl-Einfüll- bzw. Tränkungsvorgänge unter Vakuum auszuführen.

F. Peters (Hagen)

Spengler, G.-München, **Molybdändisulfid als Schmiermittel. Versuche und Anwendung.** (VDI-Z. **96,** 683, 1954). (5 S.)

Zahlreiche Reib-, Dauer-, Verschleiß- und Korrosionsversuche mit aus natürlich vorkommendem Molybdändisulfid hergestellten Belägen, die unter verschiedenen Bedingungen unternommen wurden, zeigen die hervorragenden Schmiereigenschaften dieses Stoffes. Für viele Zwecke hat sich Molybdändisulfid als Trockenschmiermittel oder auch in Öl- oder Fettabmischungen in der Praxis bewährt. Die beste Zusammensetzung des Molybdändisulfid-haltigen Schmiermittels muß für jeden einzelnen Fall erarbeitet werden.

F. Peters (Hagen)

Weber, W.-Berlin-Zehlendorf, **Molybdändisulfid als Schmiermittel.** (Werkstatt und Betrieb **88,** 13, 1955). (2 S.)

Kurzer Bericht über Aufbau und Wirkungsweise sowie praktische Erfahrungen.

F. Peters (Hagen)

Gainer, G. C.-Pittsburgh, **Silicone Oils for Lubricating Steel versus Steel** (Silikonöle zur Stahl-auf-Stahl-Schmierung). (Ind. Eng. Chem. **46,** 2355, 1954). (8 S.)

Silikonöle eignen sich gut als Schmiermittel, da sie relativ temperaturbeständig sind und ihre Zähigkeit nicht stark temperaturabhängig ist. Allerdings sind die bisher im Handel erhältlichen Silikonöle gerade für Eisen und Stahlflächen nicht so gut geeignet, weil die Schmierfilmbildung belasteter Lager nicht gewährleistet ist. Werden nun als organische Komponenten der polymeren Silikone halogen-substituierte Phenylgruppen oder Phenylgruppen mit Halogen enthaltenden Substituenten eingebaut, dann steigt die Schmierfähigkeit dieser Öle für belastete Stahllager stark an.

An einer großen Reihe von Silikonölen wurden der Reibungskoeffizient, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und die Schmierfähigkeit mit dem Falex-Abnutzungstest geprüft. Die präparativen Methoden zur Darstellung der halogenierten Silikone sind beschrieben. Aus den tabellierten Ergebnissen werden die Schmierwirkung im Zusammenhang mit der Konstitution des Öles, mit dessen Alterung, dessen Temperaturbeständigkeit, dessen Oxydationsfähigkeit usw. erläutert.

K. Jäckel (Marburg/L.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Foulong, A.-Darmstadt, **Rostschutz mit bleihaltigen Zinkoxyden.** (Werkstoffe u. Korrosion **5,** 481, 1954). (1½ S.)

Beschrieben werden Herstellungsweise, Eigenschaften und die Anwendung der bleihaltigen Zinkoxyde besonders im Hinblick auf den Rostschutz, die unter dem Handelsnamen „Harzsiegel" bekannt sind.

F. Peters (Hagen)

Röhm, R.-Wuppertal-Nächstebreck, **Plastische Kunststoffbandagen mit Selbstklebe-Effekt für Oberflächen- und Korrosionsschutz.** (Werkstoffe u. Korrosion **5,** 497, 1954). (5 S.).

Beschrieben wird der derzeitige Stand der Technik bei den verschiedenen Verfahren im Korrosionsschutz von erdverlegten Rohren und Kabeln. In diesem Spezialgebiet gewinnen die Kunststoffe mehr und mehr an Bedeutung. Insbesondere hat die Verwendung von Kunststoffbandagen in den USA schnelle Fortschritte gemacht. Neben druckhaftenden Klebebändern auf Basis von weichgestelltem PVC haben sich auch solche aus reinem Polyäthylen eingeführt. Für das zügige Aufwickeln dieser plastischen Folien sind besondere Vorrichtungen entwickelt worden. In Deutschland werden die plastischen selbstklebenden Bänder auf der Basis von PVC mehr und mehr verwendet.

Der Aufbau, die Eigenschaften und die Einsatzmöglichkeiten der klebenden PVC-Bandagen werden eingehend besprochen. Neben der speziellen Verwendung der plastischen Binden im Korrosionsschutz bei erdverlegten Rohren und Kabeln wird auch auf die Bedeutung für Wärme- und Kälteisolierung und im Oberflächenschutz bei Leitungen in chemischen Fabriken, wo mit starker Feuchtigkeit und aggressiven Dämpfen zu rechnen ist, hingewiesen.

F. Peters (Hagen)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Rosevear, F. B.-Cincinnati, **The Microscopy of the Liquid Crystalline Neat and Middle Phases of Soaps and Synthetic Detergents** (Die Mikroskopie der flüssigen kristallinen reinen und Zwischenphasen von Seifen und synthetischen Waschmitteln). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **31,** 628, 1954). ($10^1/_2$ S.)

Durch Einführung zusätzlicher Kriterien wurde die mikroskopische Methode ausgebaut, um die Identifikation von Phasenmischungen in wäßrigen Systemen von natürlichen und synthetischen Seifen zu gestatten. Sie ist sogar brauchbar als Schnellmethode, wenn nur einphasige Systeme vorliegen. Die Existenz systematischer mikroskopischer Unterschiede zwischen zwei nominell smektischen Phasen, gekoppelt mit der altbekannten und ausgeprägten Differenz in der Konsistenz, läßt eine grundsätzliche strukturelle Unterscheidung zu. Es scheint so, als ließen sich die in der Arbeit aufgeführten Ergebnisse auch für bestimmte Netzmittel und Farbstoffe, wie auch für Phosphatide und andere biologische Substanzen anwenden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hensley, J. W., M. G. Kramer, R. D. Ring u. H. R. Suter, **A Detergency Test Method Using Radioactive Carbon Black Soil** (Eine Methode zur Prüfung der Waschwirkung unter Verwendung einer Anschmutzung mit radioaktivem Ruß). (J. Amer. Oil. Chem. Soc. **32,** 138, 1955). ($10^1/_3$ S.)

Ruß, der durch Reduktion von ^{14}C-haltigem CO_2 hergestellt war, wurde zur Herstellung künstlicher Anschmutzungen verwendet. Der Ruß wurde teils trocken, teils mit Mineralöl angeteigt in reproduzierbarer Weise mit Hilfe einer geeigneten Maschine in die Oberfläche eines Baumwollgewebes hineingerieben. Für die Waschversuche wurden zwei Laboratoriumswaschmaschinen, die im einzelnen beschrieben werden, verwendet. Eine davon arbeitet mit nur 7 ml Flotte und einem Flottenverhältnis, wie es der Praxis entspricht. Zur Prüfung des Schmutztragevermögens wurde bei den Waschversuchen je ein Stück unangeschmutztes Gewebe zugegeben. Die Menge des nach dem Waschen auf dem angeschmutzten Gewebe noch verbliebenen und des auf das saubere Gewebe aufgezogenen Schmutzes wurde durch Messung der Radioaktivität ermittelt. Bei Versuchen mit zwölf Waschmitteln wurden Unterschiede zwischen den mit den beiden Waschmaschinen erhaltenen Ergebnissen über die relative Wirksamkeit der Waschmittel beobachtet. Die relative Wirksamkeit war jedoch weitgehend unabhängig davon, ob mit der trockenen oder der ölhaltigen Rußanschmutzung gearbeitet wurde. Parallelversuche mit konventionellen Laboratoriumsverfahren für die Prüfung der Waschwirkung, wobei eine andere Rußsorte und eine andere Waschmaschine verwendet wurde, und bei der die Schmutzentfernung aus der Trübung der gebrauchten Flotte und das Schmutztragevermögen aus der Lichtreflexion des ursprünglich sauberen Gewebes ermittelt wurde, ergaben höchstens innerhalb bestimmter Gruppen von Waschmitteln Übereinstimmung mit den Versuchen nach der radioaktiven Methode. Der Mangel an allgemeiner Übereinstimmung ist größtenteils auf die verschiedenen Rußsorten zurückzuführen. Es wird empfohlen, die radioaktive Methode zur Ergänzung der üblichen Laboratoriumsprüfmethoden heranzuziehen.

H. Lange (Düsseldorf)

Inskeep, G. C. und A. Mussard-Petit-Couronne, **French Synthetic Detergents from Petroleum** (Französische synthetische Reinigungsmittel aus Petroleum). (Ind. Eng. Chem. **47,** 2, 1955). (9 S.)

Aus Petroleum können vor allem drei Klassen von anionaktiven Reinigungsmitteln hergestellt werden: Alkyl-Arylsulfonate, Alkylsulfonate und sekundäre Alkylsulfate. Zu den letzteren gehört das „Teepol". Eine französische Großanlage zur Herstellung dieses Produktes wird ausführlich beschrieben. Teepol wird zum größten Teil für flüssige Reinigungsmittel für Haushalt und Industrie verwendet, ferner auch als Textilhilfsmittel.

H. Lange (Düsseldorf)

Krässig, H.-Freiburg i. Brsg., **Einwirkung oxydativer Waschmittel auf Baumwollgewebe. 412. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen.** (Melliand Textilber. **36,** 163, 265, 1955). ($3^2/_3$ und 2 S.)

Bei vielfach wiederholten Wäschen an Baumwollgeweben mit Waschmitteln, die aktiven Sauerstoff in Form von Perboraten enthalten, nimmt die viskosimetrisch ermittelte Faserschädigung mit steigendem Perboratgehalt zu. Aus den Versuchsergebnissen wird die Forderung abgeleitet, daß ein selbsttätiges Waschmittel aus Gründen des Faserschutzes nicht mehr als 15% Perborat enthalten soll. Im Waschmittel enthaltene Stabilisatoren hemmen den Angriff des Sauerstoffs aus dem Perborat und bei Abwesenheit des letzteren auch den Angriff des Luftsauerstoffs. Der Verlauf der Kettenlängendifferenzen, die man aus dem Unterschied der an den in Kupferhydroxyd-Ammoniak gelösten Proben gemessenen DP und der an den polymeranalog nitrierten Proben in Azeton ermittelten DP erhält, zeigt, daß bei sauerstoffreichen oder schlecht stabilisierten Waschmitteln neben einer anfänglichen Aufoxydation vorhandener nativer Fehlerstellen eine Neubildung sekundärer Fehlerstellen einsetzt. Es besteht über einen weiten DP-Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Trockenreißfestigkeit bzw. der Knickbruchzahl und dem DP der polymeranalogen Nitrate. Bei geschädigten Fasern konnten nach Quellung auch morphologische Veränderungen mikroskopisch beobachtet werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Weil, J. K., A. J. Stirton und E. W. Maurer-hiladelphia, **Synthetic Detergents from Animal ats IV. Sodium — 9,10 — Dichlorooctadecyl Sulfates** Synthetische Reinigungsmittel aus tierischen Fet-n. IV. Natrium – 9,10 – Dichloroktadecylsulfate). J. Amer. Oil Chem. Soc. **32,** 148, 1955). (3 S.)

Oleylalkohol, Elaidylalkohol und Talgalkohol urden in näher beschriebener Weise chloriert und ann sulfatiert. Die aus den beiden ersteren Alkoho-n erhaltenen Na-9,10-Dichloroktadecylsulfate sind n Wasser leicht löslich. Die Oberflächenspannung nd die gegen Mineralöl gemessene Grenzflächen-pannung ihrer wäßrigen Lösungen als Funktion er Konzentration wird in Kurven gezeigt. Die Kal-iumbeständigkeit liegt zwischen der für Na-Dode-ylsulfat und der für Na-Oleylsulfat. Als Textilnetz-ittel sind sie etwas weniger wirksam als die beiden tzteren Stoffe. Die Schaum- und Waschwirkung ist twa so groß wie beim Na-Oleylsulfat. Das aus Talg-lkohol hergestellte Produkt ist hinreichend wasser-öslich. Es ähnelt in seinen Schaum- und Wasch-igenschaften ebenfalls dem Na-Oleylsulfat.

H. Lange (Düsseldorf)

Kortland, C. und H. F. Dammers-Amster-am, **Qualitative and Quantitative Analysis of Mix-ures of Surface Active Agents with Special Reference o Synthetic Detergents** (Qualitative und quantitative nalyse von Mischungen oberflächenaktiver Stoffe nter besonderer Berücksichtigung synthetischer Waschmittel). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **32,** 58, 1955). 6½ S.)

Es wird ein Analysenschema für alle Klassen von berflächenaktiven Stoffen, wie sie für handels-übliche Waschmittel verwendet werden, angegeben. uf Grund der verschiedenen Säurebeständigkeit können die verschiedenen Komponenten aus einer ischung stufenweise abgetrennt werden. Auf diese eise ist es auch möglich, die Bestandteile quanti-ativ zu bestimmen und ihre physikalischen und hemischen Konstanten zu ermitteln.

H. Lange (Düsseldorf)

Ross, J., L. Shedlovsky und C. W. Jakob-Jersey City, **Measurement of Calcium Ion Suppres-ion by Protection of Foam of Sodium Cetyl Sulfate olutions** (Messung der Unterdrückung von Calzium-onen auf Grund der Schutzwirkung an Schaum von Natriumcetylsulfatlösungen). (J. Amer. Oil Chem. oc. **32,** 126, 1955). (2¼ S.)

Ca-Ionen vermindern die Schaumfähigkeit einer Na-Cetylsulfatlösung. Durch Zugabe eines Mittels, as die Ca-Ionen ausfällt oder komplex bindet zu iner Lösung mit bestimmtem Gehalt an Na-Cetyl-ulfat und $CaCl_2$, kann die gleiche Schaumfähigkeit ie in einer von Ca-Ionen freien Lösung wieder her-estellt werden. Die Wirksamkeit eines solchen Mit-els wird nach der hierzu notwendigen Mindest-enge beurteilt. Es werden Ergebnisse mit verschie-enen Phosphaten und mit Äthylendiamin-tetraessig-äure (Na-Salz) bei verschiedenem p_H angegeben. Bei den Phosphaten ist für konstantes p_H die not-endige Menge relativ zur Menge des Ca-Salzes um o kleiner, je höher die Konzentration des letzteren st. Bei konstanter Ca-Salzkonzentration nimmt die otwendige Menge mit zunehmendem p_H ab. Unter nwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die vor-andenen Gleichgewichte wird die Löslichkeit des a-Cetylsulfates abgeschätzt.

H. Lange (Düsseldorf)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Bitron, M. D.-Rehovoth (Israel), **Atomisation of Liquids by Supersonic Air Jets** (Zerstäubung von Flüssigkeiten mit einem Luftstrahl von Überschallgeschwindigkeit). (Ind. Eng. Chem. **47,** 23, 1955). (6 S.)

Es werden ausführlich die bei den Untersuchungen verwendeten Apparaturen und vorliegenden Bedingungen beschrieben und die experimentellen Ergebnisse mit der Nukiyama-Tanasawa-Gleichung verglichen. Es zeigt sich, daß der Vorgang der Zerstäubung mit einem Luftstrahl von Unter- oder Überschallgeschwindigkeit im wesentlichen derselbe ist und dank der guten Übereinstimmung der experimentell gefundenen Werte mit der Nukiyama-Tanasawa-Gleichung, diese auch für Überschallgeschwindigkeiten, zutreffend bleibt.

E. Koch (Frankfurt/Main)

Kumin, R. a. F. McGarvey-Philadelphia, **Ion Exchange** (Ionenaustausch). (Ind. Eng. Chem. **47,** 565, 1955). (10½ S.)

Zusammenfassende Darstellung der Geschichte und Theorie des Ionenaustausches, sowie dessen Anwendung auf dem Gebiet der Wasserenthärtung, Entionisierung, Trennung von biologischem Material, Reinigung und präparativen Darstellung von Stoffen, sowie dessen katalytischen Wirkungen und der dabei verwendeten Verfahren und Apparaturen. 475 Lit. Stellen.

E. Koch (Frankfurt/Main)

Booth, R. B.-Stamford, **Flotation.** (Ind. Eng. Chem. **47,** 551, 1955). (7 S.)

Zusammenfassung der Grundlagen und Arten der Flotation und deren Anwendung auf dem Gebiet der Seltenen Erden, sulfidischen und oxydischen Erzen, nichtmetallischer Stoffe, Silikate und Kohlen, sowie der dabei verwendeten Apparaturen und Kontrollsysteme. 97 Lit. Stellen.

E. Koch (Frankfurt/Main)

Work, L. T.-New York, **Size Reduction** (Zerkleinern). (Ind. Eng. Chem. **47,** 585, 1955). (4½ S.)

Es wird ein Überblick über das Gebiet der Zerkleinerung gegeben und bes. auf Größenbestimmungsmethoden, verschiedene Typen von Mühlen, sowie deren Einteilung nach Verwendungszweck und Arbeitsweise und Anwendung auf verschiedenen Gebieten eingegangen. 104 Lit. Stellen.

E. Koch (Frankfurt/Main)

Gesell, W.-Duisburg, **Die Sandverdichtung durch Pressen.** (Gießerei **41,** 637, 1954). (9 S.)

Von den Erkenntnissen über das Verdichten von Sand durch Pressen wird eine zusammenfassende Übersicht gegeben. Die Schwierigkeiten bei der Festlegung eines „Standardsandes" für Maschinenversuche werden aufgezeigt. Nach Erörterung der verwendeten Meßeinrichtung wird die notwendige Härte einer Gußform aus Sand an Hand des vorliegenden Schrifttums festzulegen versucht, um dann den Verdichtungsverlauf in der Form zu besprechen. In eigenen Versuchen wird der Einfluß der Maschinenbetätigung erklärt und ein Hinweis für das Reißen von Modellplatten beim kastenlosen Formen gegeben. Ferner wurde versucht, die Verhältnisse beim Pressen, bei verschiedener Höhe und bei verschiedenem Druck sowie die auftretenden Härteverhältnisse zu klären.

F. Peters (Hagen)

Keith, F. W. jr. u. A. H. Hixson-Philadelphia, **Liquid-Liquid Extraction Spray Columns. Drop Formation and Interfacial Transfer Area** (Flüssig-Flüssig-Extraktions-Sprühkolonnen. Tropfenbildung und Austauschfläche zwischen zwei Phasen). (Ind. Eng. Chem. **47,** 258, 1955). (10 S.)

Nach einer Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungen über den Stoffaustausch zwischen zwei Phasen in Sprühkolonnen in Abhängigkeit von Düsen- und Tropfengröße, Strömungsgeschwindigkeit und Konzentration, Diffusion des gelösten Stoffes und Konvektion der Tropfen werden die physikalischen Eigenschaften zweier Lösungsmittel, wovon Wasser als schwere Phase die kontinuierliche und ein organisches Lösungsmittel die disperse Phase darstellt, untersucht.

Es werden die Grenzflächenspannung, Dichte und Viskosität von Toluol-Wasser mit verschiedenen gelösten Stoffen bestimmt. Bei der Untersuchung der Länge des Strahls an verschiedenen Düsen, bei verschiedenem Durchsatz, ergibt sich für jedes System ein Maximum der Austauschfläche bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit der dispersen Phase. Für mehrere Systeme sind die Bedingungen dieser Maxima angegeben und daraus die günstigsten Arbeitsbedingungen für Sprühkolonnen abgeleitet.

Für die Größenverteilung der Tropfen ergab sich für größere Düsen eine bessere Einheitlichkeit als bei kleineren bei gleichem Durchsatz.

Die Fallgeschwindigkeit von Tropfen über 0,4 cm Durchmesser war kleiner, als nach dem Newtonschen Gesetz zu erwarten, verursacht durch das Oszillieren und Flattern der Tropfen. Dieses Flattern verhält sich proportional zur Tropfengröße und Dichtedifferenz und umgekehrt proportional zur Grenzflächenspannung. Der Einfluß verschiedener gelöster Stoffe wird untersucht.

Für jedes System und jede Düse läßt sich eine maximale Austauschfläche in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Systems finden.

E. Koch (Frankfurt/Main)

Rüsberg, E.-Hannover, **Gewinnung von Kalidüngesalzen aus Kalirohsalzen durch Flotation.** (Chem. Ing. Techn. **27,** 1, 1955). (4 S.)

Nach einem historischen Überblick über die Entwicklung der Salzflotation wird eine Zusammenstellung der für die Kalisalzflotation bisher vorgeschlagenen Sammler, Schäumer und Hilfsreagentien, sowie eine Beschreibung einer technischen Anlage und ihrer Arbeitsweise gegeben. Zum Schluß wird noch auf spezielle Probleme bei der Kalisalzflotation eingegangen.

H. Lange (Düsseldorf)

20. Sonstiges

Ibing, R.-Hannover, **Rauchströmung aus Schloten in ebenem Gelände.** (VDI-Z. **96,** 1085, 1954). (6 S.)

Die Ausbildung der aus den Schloten austretenden Rauchfahnen hängt bei Wärmekraftwerken, abgesehen von den topographischen Gegebenheiten, von der Windrichtung, der Schornsteinhöhe und dem Verhältnis der Rauchaustritts- zur Windgeschwindigkeit ab. An Hand der vorliegenden Teilergebnisse, die an einem Modell gewonnen wurden, ergeben sich einige Richtlinien für die Lage und die Schornsteingestaltung beim Bau von Kraftwerken, die mit möglichst kleiner Rauchbelästigung arbeiten sollen. Verbesserung durch Schornsteinerhöhung, Steigern der Rauchgas-Austrittsgeschwindigkeit oder durch Abströmscheiben an der Schornsteinmündung werden nicht immer möglich sein, besonders dann nicht, wenn ungünstige topographische Verhältnisse vorliegen.

F. Peters (Hagen)

Berichtigungen

zur Arbeit

„Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln. Teil I."

Von S. Saito-Osaka

Kolloid-Z. **137,** 93 (1954)

Es muß heißen:

Seite	Spalte	Zeile
93	rechts	1. von unten, statt III: II.
96	links	2. von oben, statt Viskosität: Aktivität.
		24. von oben, statt III: II.
96	rechts	2. von unten, statt Grundmol/L): Grundmol/L,.

zur Arbeit

„Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln. Teil II."

Von S. Saito-Osaka

Kolloid-Z. **137,** 98 (1954)

Es muß heißen:

Seite	Spalte	Zeile
102	rechts	9. von oben, statt ‚Die Moleküllänge ist umgekehrt proportional zur Solubilisation der Kettenpolymeren.': ‚Diese Beziehung ist umgekehrt bei der Solubilisation von Kettenpolymeren'.
102	rechts	23. von oben, statt (6): (7).

zur Arbeit

„Feinstrukturelle Überlegungen zu Adsorptionsvorgängen an Quarzgrenzflächen"

Von H. Seifert, R. Buhl und K.-F. Seifert-Münster i. W.

Kolloid-Z. **141,** 146 (1955)

1.) Auf S. 150, Spalte 1, Z. 11 v. u. ist zu streichen „(Abb. 9)",
2.) S. 155, Anmerkg. 3: lies „an" statt „and".
3.) S. 158, Z. 23 v. u. muß die Indizierung lauten [5416] statt (5614).

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Physikalisch-Technische Lehranstalt

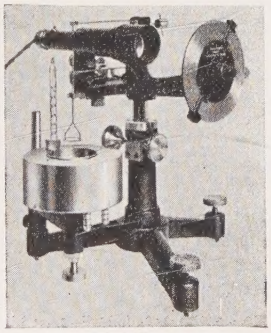
Dr. habil. H. Harms

Lübeck-Schlutup
Industriegelände 307 — Ruf 34386

Die Schule für „Ingenieure und Technische Assistenten der Fachrichtung Physik" im Bundesgebiet

Beginn der Ausbildung:
April und Oktober

Schuleigenes Internat
Prospekte auf Anforderung



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39 a

MESSE-MODELLE 1955
bereits in unserem speziol
GRATIS-BILDKATALOG
Anzahlung schon ab **4.-**
1. Rate nach 1 Monat
Kl. Raten billige Finanzierg.

NÖTHEL & Co. Göttingen 339A
Weender Str. 36-40
Ein Postkärtchen an uns genügt

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Verlages Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt bei. Wir bitten die Leser um Beachtung.

In Kürze abgeschlossen lieferbar:

FORTSCHRITTE DER SEROLOGIE

Von Prof. Dr. Hans Schmidt – Marburg/Lahn

2. vollkommen neubearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage

XXIV, 1115 Seiten mit 84 Abb. 1955. Kunstleder 150,— DM

Nach Ausgabe der Schlußlieferung 17 – 18 ist der Subskriptionspreis erloschen und das Gesamtwerk nur mehr komplett gebunden lieferbar.

Aus dem Inhalt:

Kapitel I: Antigene

A. Allgemeines über Antigene und Spezifität
B. Allgemeines über Eiweiß
C. Die Spezifität des Eiweißes
D. Chemisch verändertes Eiweiß
E. Die künstlich zusammengesetzten Antigene (konjugierte Antigene)
F. Die Kohlehydrat-Eiweiß-Verbindungen
G. Ergebnisse der mit chemisch markierten Antigenen durchgeführten serologischen Versuche
H. Reaktionen mit einfachen Substanzen bekannter chemischer Konstitution
I. Die Reichweite der Spezifität
K. Mikrobielle Antigene

I. Die Typhus-Paratyphus-Enteritis-Gruppe
II. Die Dysenteriebakterien
III. Die Gruppe der Coli- und Kapselbakterien
IV. Proteusbakterien
V. Gonokokken
VI. Meningokokken
VII. Pneumokokken
VIII. Streptokokken

L. Bakterielle Toxine und tierische Gifte
M. Die heterogenetischen Antigene und Antikörper
N. Virus
O. Phagen

Kapitel II: Der Antikörper

A. Die Natur der Antikörper als Serumglobuline
B. Technisches zur Ultrazentrifuge und zur Elektrophorese
C. Ergebnisse der Ultrazentrifugierung von Proteinen
D. Die Serumstruktur von normalem und Immunserum auf Grund der Elektrophorese
E. Die Beziehung der durch Fällungsmethoden erhaltenen Serum-Eiweißfraktionen zu den elektrophoretisch nachweisbaren Komponenten
F. Die Plasmafraktionierung
G. Reinigung der Antikörper

Kapitel III: Die Antigen-Antikörper-Bindung

A. Die Bindung des Antikörpers als seine Funktion
B. Unmittelbare Begleiterscheinungen der Antigen-Antikörper-Reaktionen

Kapitel IV: Die Bildung des Antikörpers

A. Biologisches zur Antikörperbildung
B. Ort der Antikörperbildung
C. Geschwindigkeit der Antikörperbildung
D. Die Ausscheidung der Antikörper
E. Beeinflussung der Antikörperbildung
F. Die Theorien der Antikörperbildung
G. Die künstliche in-vitro-Herstellung von Antikörpern aus dem Antigen

Kapitel V: Die mittelbaren und sekundären Folgeerscheinungen der Antigen-Antikörper-Reaktion

A. Die Hämolyse
B. Das Komplement
C. Die Komplement-Bindungs-Reaktion

Kapitel VI: Besondere serologische Reaktionen

A. Die Hämagglutination
B. Die allgemeinen Erscheinungen der Hämagglutination
C. Konglutination
D. Die zytotoxischen Antikörper
E. Bakterizidie und Phagozytose
F. Der Liquor cerebrospinalis
G. Tumoren
H. Die Abderhaldensche Ferment- und ähnliche Enzym-Reaktionen
I. Die unspezifischen Eiweißreaktionen
K. Die Blutgerinnung

Anhang: Ergänzungen zum Text

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

THE FARADAY SOCIETY

A GENERAL DISCUSSION
on THE PHYSICAL CHEMISTRY OF ENZYMES

will be held from

August 10-12, 1955, at the University, Oxford

The Discussion, which is being arranged by the Colloid and Biophysics Committee of The Faraday Society, will be divided into two main topics:

I. Kinetics and mechanisms.
II. Characterisation and physical properties.

Full particulars regarding application for accommodation and preprints may be obtained from: The Faraday Society, 6, Gray's Inn Square, London, W. C. 1.

A GENERAL DISCUSSION
on MEMBRANE PHENOMENA

will be held at

The University of Nottingham, from the 10-12th April 1956

The Discussion, which is being arranged by the Colloid and Biophysics Committee of The Faraday Society, will be confined to some Compact und Microporous Membranes and will be sub-divided into the following sections:

I. Theory of Membrane Phenomena.
II. Properties and Applications of particular Membranes, such as:
oil films, colloidion, cellophane, clay, keratin and ion exchange resins.
III. Biological Membranes.

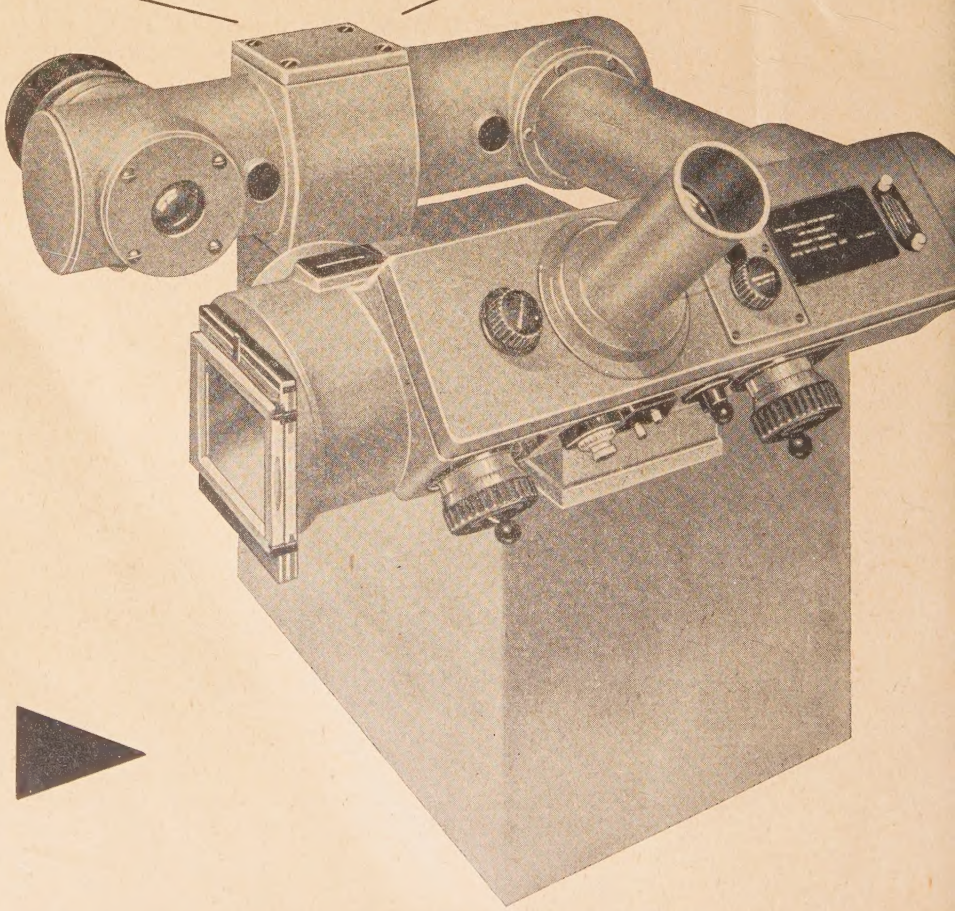
Contributions are invited, and summaries showing the scope of the proposed papers should be submitted not later than the 30th August 1955 to: The secretary, The Faraday Society, 6, Gray's Inn Square, London, W. C. 1.

FILED IN STACKS

das **SCHLIEREN-AUFNAHMEGERÄT 8**

aus JEN

macht Ihnen sichtbar und photographiert INHOMOGENITÄTEN in durchsichtigen Medien



Verlangen Sie bitte Druckschrift und Kostenanschlag • Anfragen unter 32/R3 SI erbeten •

VEB Carl Zeiss JENA